JUSTUS LIEBIG'S
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN
VON

O. WALLACH, C. GRAEBE, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND W. WISLICENUS.

BAND **419.**

LEIPZIG.
C. F. WINTER'SCHE VERLAGSHANDLUNG
1919.

Digitized by Google

Digitized by Google

Inhaltsanzeige des 419. Bandes.

Erstes Heft.

Seite

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg:

Skraup, Siegfried, Additionsreaktionen und Ringspaltungen einiger heterocyclischer Verbindungen. Ein Beitrag zur Lehre von der Valenzlinienverteilung . . . 1

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg:

v. Auwers, K., Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe 92

Zweites Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn:

Meerwein, Hans, Über die wechselnde Affinitätsbeanspruchung aliphatischer Radikale. (Fünfte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen) 121

Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors:

Toivonen, N. J., Über den oxydativen Abbau der Dehydroisofenchosäure 176

Drittes Heft.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Upsala:

Söderbäck, Erik, Studien über das freie Rhodan . . 217

Digitized by Google

Digitized by Google

In der Nacht vom 14. zum 15. Juli 1919 ist in Berlin

EMIL FISCHER

im 67. Lebensjahre entschlafen.

In ihm verliert die Chemie einen ihrer hervorragendsten Vertreter aller Zeiten, einen Meister, der nicht nur durch seine wissenschaftlichen Arbeiten bahnbrechend gewirkt hat, sondern der auch durch die Kraft seiner Persönlichkeit einen außerordentlichen Einfluß auf die äußere Blüte der deutschen chemischen Lehre und Forschung ausgeübt hat.

Seit dem Jahre 1907 gehörte er zu den Herausgebern der Annalen und viele seiner Abhandlungen sind in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

Digitized by Google

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE.

419. Band.

Additionsreaktionen und Ringspaltungen einiger heterocyclischer Verbindungen.

Ein Beitrag zur Lehre von der Valenzlinienverteilung;

von *Siegfried Skraup.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingelaufen am 2. Dezember 1918.)

Bei Versuchen, die noch in anderem Zusammenhang zu veröffentlichen sein werden, sah ich mich veranlaßt, die Einwirkung von Hydroxylamin auf eine Reihe von heterocyclischen Verbindungen zu untersuchen. Die dabei erhaltenen Resultate gaben die Anregung, zur Deutung der auffallenden Erscheinungen die neueren Ansichten über die Bindungsverhältnisse in organischen Substanzen heranzuziehen, wie sie in ihrer Entwicklung durch Thiele angeregt und insbesondere von H. Kauffmann[1]) ausgebaut worden sind. Trotz ihrer vielseitigen Verwendung bei Fragen über optische Verhältnisse, namentlich also bei Farbstoffen, scheinen Beispiele ihrer Bedeutung für die Auffassung rein chemischer Vorgänge auch bei farblosen Stoffen nur ganz vereinzelt gesammelt worden zu sein.[2])

[1]) Die Valenzlehre. Stuttgart 1911.

[2]) Gadamer, Journ. prakt. Chem. 87, 312 (1913). — Brieger und Schulemann, ebenda 89, 97 (1914).

Digitized by Google

Die heterocyclischen Verbindungen mit ihrer großen und vielseitigen Reaktionsfähigkeit einerseits bei meist relativ großer Beständigkeit auf der andern Seite erscheinen mir nun dafür ein besonders geeignetes Feld.

Wir stehen seit einer Reihe von Jahren in regem Bemühen um einen feineren Ausbau unserer Kenntnisse von den Valenzbeziehungen in den Molekülen. Außer den schon genannten Forschern haben Stark[1]), für dessen Ideen namentlich Pauly[2]) lebhaft eingetreten ist, Hinsberg[3]), Falk und Nelson[4]), Michael[5]), Tschitschibabin[6]) und andere zum Teil ganz neuartige Anregungen auf diesem Gebiet gegeben. Es erscheint mir daher nicht uninteressant, an einer Reihe von Beispielen zu zeigen, wie außerordentlich wichtig die Wernersche Idee von dem wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen[7]) in ihren Konsequenzen für die verschiedensten Gebiete der organischen Chemie werden kann. Auch ohne prinzipiell neue Gesichtspunkte einzuführen, schien mir die ausführliche Betrachtung der Folgerungen aus jenen Wernerschen Gedanken von Wert zu sein, die zu einem — meines Wissens erstmalig vorgeschlagenen — kausalen Verständnis der Unterschiede zwischen aliphatischen und aromatischen typischen Stoffklassen führen.

---

[1]) Prinzipien der Atomdynamik III. Teil. Leipzig 1915.

[2]) Pauly, diese Annalen **383**, 230ff. s. bes. S. 254ff. (1911); Ber. d. d. chem. Ges. 48, 934, 2010 (1915).

[3]) Journ. prakt. Chem. **94**, 179 (1916); **95**, 121 (1917) u. früher.

[4]) Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 1637 (1910); Journ. prakt. Chem 88, 97 (1913).

[5]) Journ. Amer. chem. Soc. **32**, 990 (1910). — Weitere Literaturangaben in Henrich, Theorien der organischen Chemie. Braunschweig 1918.

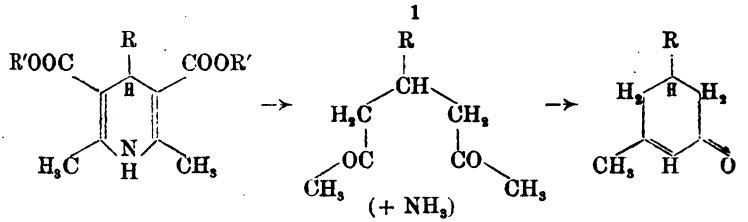
[6]) Journ. prakt. Chem. **86**, 381 (1912).

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1278 (1906).

Digitized by Google

I. Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Dihydropyridinderivate.

Den zahlreichen Untersuchungen[1]) über die Aufspaltung des Pyridin- und Chinolinringes stehen nur vereinzelte Angaben über eine Ringsprengung bei den nach der Hantzschschen Synthese leicht zugänglichen Dihydropyridinderivaten gegenüber. Die Cyclohexenone, die nach den Angaben von Schiff und von Knoevenagel[2]) durch die Einwirkung starker Alkalien auf genannte Substanzen neben anderen Produkten erhalten werden, bilden sich zweifellos aus den durch Ringsprengung primär erhaltenen 1,5-Diketonen nach dem Schema



Auch bei der Einwirkung von Salzsäure hat Hantzsch[3]), wie von Knoevenagel[4]) nachgewiesen wurde, unter bestimmten Bedingungen aus Dihydrocollidindicarbonsäureester als Nebenprodukt Dimethylcyclohexenon erhalten, eine Reaktion, die aber nicht als allgemeine gelten darf, wie das Verhalten schon des nächst niederen Homologen, des Dihydrolutidincarbonsäureesters, zeigt, der durch Salzsäure nicht gespalten, sondern in ein Gemisch des entsprechenden Pyridin- und Piperidinderivates übergeführt wird.[5])

[1]) Z. B. Zincke u. Mitarbeiter, diese Annalen **330**, 361 (1904); **333**, 296 (1904) u. ff. — König, Journ. prakt. Chem. **70**, 19 (1904). — Reissert, Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 3415 (1905). — Bucherer und Schenkel, ebenda **41**, 1346 (1908); **43**, 2597 (1910). — Reitzenstein und Mitarbeiter, Journ. prakt. Chem. **83**, 97 (1911) u. frühere Arbeiten.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **28**, Referate 1002 (1896); **31**, 1025 (1898).

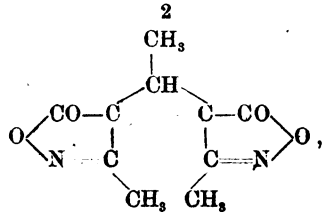
[3]) Diese Annalen **215**, 48 (1882).

[4]) Diese Annalen **281**, 42, 113 (1894).

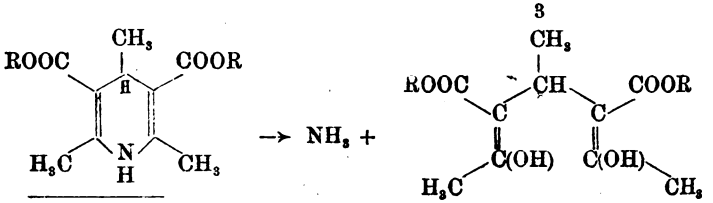
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1788 (1902).

Digitized by Google

Ein neues Beispiel erbrachten nun folgende Versuche: Wurde Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung auf Dihydrocollidindicarbonsäureester zur Einwirkung gebracht, so ließ sich ein gut krystallisierter Körper isolieren, der sich als identisch erwies mit dem bereits von Rabe[1]) beschriebenen Isoxazolon des Äthylidenbisacetessigesters,

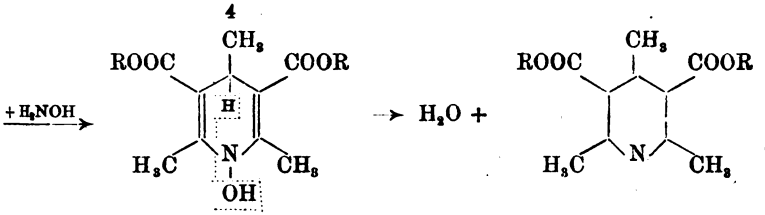


das hier nur nach Aufspaltung des Dihydropyridinringes zu Äthylidenbisacetessigester und Ammoniak aus ersteren gebildet worden sein kann; Chlorammonium schied sich in der Tat direkt aus der alkoholischen Reaktionsflüssigkeit ab. Als zweites Reaktionsprodukt ließ sich bei diesen Versuchen leicht Collidindicarbonsäureester feststellen; d. h.: das Dihydropyridinderivat ist durch Hydroxylaminchlorhydrat in das Pyridinderivat übergeführt worden unter gleichzeitiger Bildung von Ammoniumsalz. Man kann diesen Vorgang als direkte Oxydation durch Hydroxylamin auffassen, wobei allerdings über den Mechanismus der Reaktion eigentlich keine besondere Vorstellung gewonnen wäre; plausibler erscheint mir die Annahme, daß sich unter Ammoniakabspaltung zunächst das Dienol des Äthylidenbisacetessigesters (Formel 3) bildet, aus diesem ein N-Oxydihydropyridinderivat (Formel 4), das unter Wasserabspaltung in das Pyridinderivat übergeht entsprechend den Formeln:



[1]) Diese Annalen 332, 20 (1904).

Digitized by Google



Zur Ablehnung erstgenannter und Befürwortung dieser Ansicht veranlassen folgende Gründe. Von anorganischen Stoffen werden nur starke Reduktionsmittel wie alkalische Ferrolösungen, dreiwertige Titanverbindungen durch Hydroxylamin oxydiert[1]) und die wenigen Beispiele[2]) von „Oxydationen" organischer Stoffe mit Hydroxylamin scheinen sämtlich durch spezielle Verhältnisse kompliziert. So leicht nun auch der Dihydrocollidindicarbonsäureester von bestimmten, zum Teil auch schwachen Oxydationsmitteln zum Pyridinderivat oxydiert wird (salpetrige Säure, Schwefel, Salpetersäure, Chromsäure[3]), so resistent verhält er sich doch gegen andere. Es wurde z. B. festgestellt, daß Jod, Eisenchlorid in Acetonlösung, sogar ein großer Überschuß von Kaliumpermanganat den Ester unverändert zurückgewinnen lassen, aus den Reaktionsflüssigkeiten keine Spur Collidinester zu isolieren ist, was eine direkte Oxydationswirkung des Hydroxylamins nicht allzu wahrscheinlich macht. Die leichte und reichliche Bildung des Isoxazolons (Formel 2) zeigt dagegen, daß sich (mindestens teilweise) Äthylidenbisacetessigester (Formel 1) bei dieser Reaktion bildet. Bekanntlich können solche Substanzen in der Diketo-, der Ketoenol- und der Dienolform auftreten. Für die erstgenannte (Formel 1) ist nun die Bildung des Isoxa-

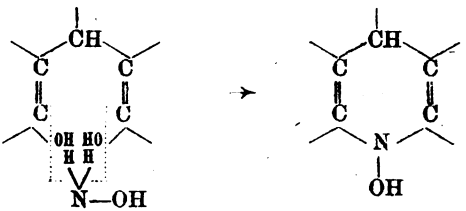
[1]) s. Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chem. (7. Aufl.) I 1 S. 236/37. — Abegg, Handbuch d. anorg. Chem. III, 3, 109.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2080 (1896); **20**, 613 (1887); **19**, 303 (1886); Journ. prakt. Chem. **29**, 494 (1884); D.R.P. 195655, 195656 195657 (1907).

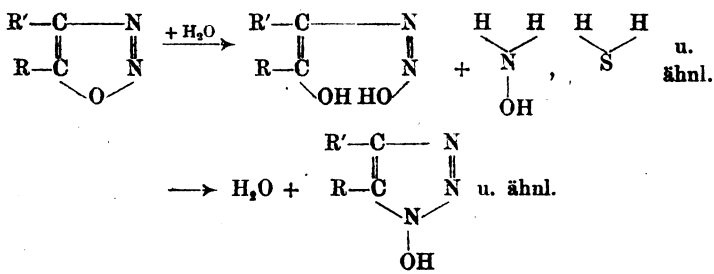
[3]) Eigener Versuch.

Digitized by Google

zolons (Formel 2) typisch, für die letzte die Bildung einer cyclischen N-Oxyverbindung (Formel 3 u. 4) mindestens wahrscheinlich. Ein Verlauf nach



entspricht jedenfalls völlig der bekannten Bildungsweise der Dihydropyridine aus 1,5-Diketonen und zeigt weitgehende Analogie mit der Bildung der N-Oxytriazole, Triazole und Thiobiazole aus den Furodiazolen (cyclischen Diazoanhydriden)[1]), die nach folgendem Schema verläuft:



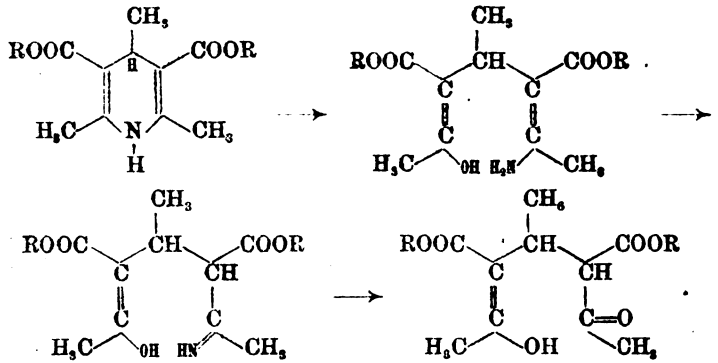
Es ist leicht möglich, daß der Ammoniakabspaltung die Öffnung des Dihydropyridinringes an *einer* Stelle vorausgeht. Das so entstehende Enol des Aminoäthylidenbisacetessigesters wird aber durch Ammoniakverlust in die Dienolform übergehen können, wenn es nicht eher noch zum Ketonimin sich umlagert und als solches[2]) leicht in das Ketoenol übergeht.

---

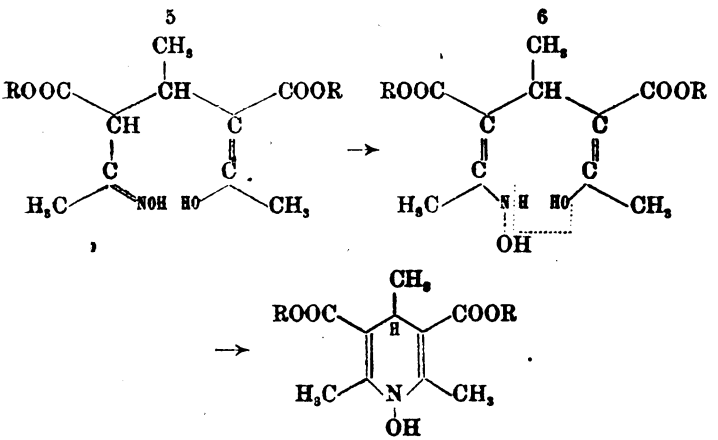
[1]) L. Wolff, diese Annalen **325**, 129 (1902). — Vgl. Meyer-Jacobson, Lehrb. d. org. Chem. II, 3, S. 624/25. Leipzig 1916.

[2]) Vgl. über die Eigenschaften der Ketonimine z. B. Compt. rend. **156**, 1801 (1913).

Digitized by Google



Auch aus der Ketoenolform des Äthylidenbisacetessigesters ist die Bildung der cyclischen N-Oxyverbindung leicht herzuleiten. Das Oxim derselben (Formel 5) ist ein Beispiel eines 1,3-Oximinoesters und kann in der tautomeren Form (Formel 6) auftreten, worauf dann unter Wasserabspaltung Ringschluß durch Bildung der N-Oxyverbindung leicht erfolgen kann.



Ist meine Auffassung von dem Nebeneinanderentstehen des Isoxazolons und des Pyridinderivates (dieses durch Vermittlung einer N-Oxyverbindung) aus Äthylidenbisacetessigester als Primärprodukt richtig, so wäre zu erwarten, daß bei der Darstellung des Isoxazolons nach Rabe (a. a. O.) auch etwas Collidindicarbonsäureester

Digitized by Google

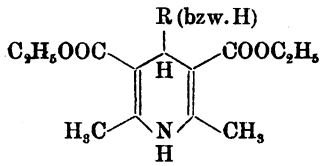
gebildet wird, da der flüssige Äthylidenbisacetessigester doch höchstwahrscheinlich einen gewissen Bruchteil Dienol- oder Ketoenolform enthalten wird. In der Tat habe ich gefunden, daß Äthylidenbisacetessigester (nach Rabe hergestellt) unter den Reaktionsbedingungen, die für die erwähnten Versuche gewählt wurden (vgl. exp. Teil), 5,6% Collidindicarbonsäureester neben dem Isoxazolon liefert, welches letztere in diesem Fall allerdings stark durch harzige Nebenprodukte verunreinigt ist. Auch unter den von Rabe zur Darstellung des Isoxazolons empfohlenen Bedingungen ist die Bildung einer ganz kleinen Menge von Collidindicarbonsäureester (0,65 Proz.) nachzuweisen. Diese Verhältnisse zeigen offenbar, daß der flüssige Äthylidenbisacetessigester ganz überwiegend die Diketoform enthält (daher die reichliche Bildung des entsprechenden Isoxazolons), unter den Bedingungen meiner Versuche (Wasserbadtemperatur, Alkohol als Lösungsmittel usw.) wird das Gleichgewicht im Sinne einer Zunahme der Enolformen verschoben, daher Steigerung der Ausbeute an dem daraus entstehenden Pyridinderivat. Bei der Spaltung des Dihydrocollidindicarbonsäureesters tritt zunächst das Dienol (eventuell Ketoenol) auf, aber die Geschwindigkeit der Umwandlung in die Diketoform ist hierbei praktisch von gleicher Größenordnung wie die Umsetzung der Enolform zum N-Oxypyridinderivat, so daß das Reaktionsprodukt der Diketoform, das Isoxazolon, gleichfalls in größerer Menge erhalten wird. Da diese Verhältnisse je nach den Substituenten sich merklich verschieben können, ist es nicht besonders auffallend, daß in den anderen von mir untersuchten Fällen das Auftreten eines Isoxazolons nie beobachtet werden konnte.[1])

[1]) Welche der drei tautomeren Formen sich direkt in die Cyclohexanolone umlagert, die offenbar die Ausgangsstoffe zu den komplizierteren Nebenprodukten sind, darüber möchte ich mich nicht bestimmt aussprechen; es sprechen aber meiner Meinung nach manche Gründe für die Diketoform.

Digitized by Google

In der Literatur ist übrigens die Überführung von 1,5-Diketonen in Pyridinderivate mit Hydroxylamin an einigen Beispielen beschrieben[1]); auch hier halte ich die N-Oxyverbindung für das primäre Produkt. Aus 1,4-Diketonen werden mit Hydroxylamin tatsächlich N-Oxypyrrolderivate erhalten[2]); Versuche, dieselben aus den entsprechenden Pyrrolkörpern nach obiger Reaktion zu erhalten, schlugen aber fehl. Trotzdem werden solche N-Oxyverbindungen oder Derivate von solchen in geeigneten Fällen zu erhalten sein, wofür auch die Versuche von Palazzo[3]) in der Reihe des Dimethylpyrondicarbonsäureesters sprechen.

Der neue Weg, Dihydropyridinkörper in die entsprechenden Pyridinderivate überzuführen, sollte nun zur Untersuchung eines merkwürdigen Sonderfalles dienen. Es scheint nicht weiter aufgefallen zu sein, daß unter den zahlreichen Homologen des Dihydrolutidindicarbonsäure-



ester, die nach der Hantzschschen Synthese zugänglich sind, nach den Angaben der Literatur zwei ein ganz abweichendes Verhalten bei der Oxydation (meist mit salpetriger Säure untersucht) zeigen. Während nämlich Dihydrolutidindicarbonsäureester selbst, sowie die in p-Stellung durch Methyl-[4]), Äthyl[5]), n-Propyl-[6]), Isobutyl-[7]),

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 436 (1893) und diese Annalen **281**, 25, 36 (1894).

[2]) Diese Annalen **236**, 296 (1886) und Compt. rend. **158**, 1686 (1914).

[3]) Zentralbl. **1905**, II, 900 (vgl. **1905**, II, 1184, 1236).

[4]) Diese Annalen **215**, 8 ff. (1882).

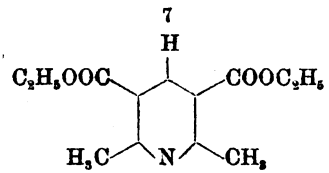
[5]) Diese Annalen **231**, 38 (1885).

[6]) Diese Annalen **246**, 34 ff. (1888).

[7]) Diese Annalen **231**, 56 (1885).

Digitized by Google

n-Hexyl-[1]), Tridecyl-[2]), Phenyl-[3]), Chlormethyl-[4]), Thienyl-[5]), Furyl-[6]) und Styrylradikal[7]) substituierten Homologen glatt in die entsprechenden Pyridinderivate überführbar sind, geben p-Isopropyl-[8]) und p-Benzyl-[9]) dihydrolutidindicarbonsäureester unter Abspaltung der p-ständigen Seitenkette den nicht substituierten Lutidindicarbonsäureester (Formel 7). Bei Einwirkung von salpetriger Säure



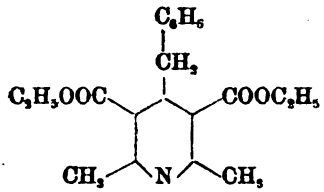
ist nun eine Primärwirkung derselben auf die Isopropyl- bzw. Benzylgruppe, die den Zerfall des Moleküls durch Weiteroxydation an dieser Stelle vorbereitete, immerhin denkbar, wenn auch nach dem normalen Verhalten der ungesättigten Styrylverbindung nicht sehr einleuchtend, eine solche Reaktion des Hydroxylamins mit Kohlenwasserstoffketten dürfte jedoch als ausgeschlossen gelten. Es war bei der Einwirkung des Hydroxylaminchlorhydrats auf diese Substanzen entweder die Bildung der normalen (d. h. Benzyl- bzw. Isopropyl-substituierten) Pyridinderivate zu erwarten, oder die Bildung des trotz Anwendung dieser schonenden Methode entstehenden unsubstituierten Lutidindicarbonsäureesters würde eine ganz auffallende und vorläufig wohl auch unbegründbare Unbeständigkeit der beiden Pyridinderivate 8 und 9 bzw. der entsprechenden

---

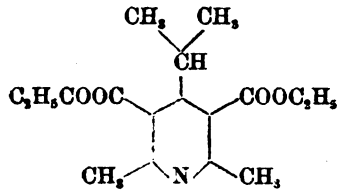
[1]) Diese Annalen **246**, 34 ff. (1888).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 1757 (1889).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1607 (1883).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 489 (1911).
[5]) Zentralbl. **1912**, II, 1561.
[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1607 (1883); **25**, 2405 (1892).
[7]) Diese Annalen **231**, 1 (1885).
[8]) Diese Annalen **231**, 47 (1885).
[9]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1783 (1888).

Digitized by Google

8

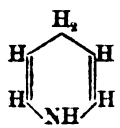


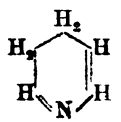
9



Zwischenprodukte bekunden. Die Anwendung der neuen Reaktion auf Dihydrolutidindicarbonsäureester und sein p-Phenylderivat ergab die Bildung der entsprechenden Pyridinkörper, beim p-Benzyl- und p-Isopropyldihydrolutidindicarbonsäureester dagegen wurde unter *Abspaltung der Seitenkette* Lutidindicarbonsäureester (Formel 7) erhalten: Die Sonderstellung im Verhalten der beiden Substanzen gegen salpetrige Säure findet sich auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin wieder.

Die leichte Aufhebung der einfachen Bindung N-C im Ring der Dihydropyridinderivate, die bei deren allgemein üblicher Konstitutionsauffassung der erste Schritt bei der gefundenen Reaktion sein muß, war mir so auffallend erschienen, daß sie mich zunächst veranlaßte, die Berechtigung der Formulierung dieser Stoffe als 1,4-Dihydropyridine nachzuprüfen. Von den zahlreichen Modifikationen[1]) der Hantzschschen Synthese läßt nämlich keine eine zwingende Entscheidung zwischen der Ableitung der erhaltenen Produkte von einem 1,4- oder 3,4-Dihydro-





pyridin zu[2]). Angaben der Literatur über das Verhalten

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 738 ff. (1898); **24**, 1662 (1891); Diese Annalen **226**, 314 (1884); Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 789 (1901); Diese Annalen **332**, 19 (1904); Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 490 (1911).

[2]) C. Beyer (Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 1662 Anm. 1 [1892]) hat nach der Angabe von Claisen an eine Ableitung vom 2,3-Dihydropyridin gedacht, deren Begründung Claisen bei der Heraus-

Digitized by Google

der genannten Stoffe schienen sogar für letztere zu sprechen. Schon Hantzsch[1]) weist nämlich darauf hin, daß sich Hydrocollidindicarbonsäureester nicht alkylieren oder in eine Nitrosoverbindung überführen lasse, was für eine Iminverbindung zu erwarten wäre; auch Acylierungsversuche verlaufen negativ. Bei eigenen Versuchen mit Acetylchlorid, Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid unter verschiedenen Bedingungen, auch in Pyridinlösung, wurden Hydrocollidin- und -lutidindicarbonsäureester stets unverändert erhalten, zum Teil letzterer (seiner Säureempfindlichkeit wegen, vgl. S. 3 Anm. 5) in Lutidindicarbonsäureester übergeführt; Andeutung eines Acylderivates war niemals festzustellen. Auch die Existenz einzelner N-Alkylverbindungen[2]), die natürlich Derivate des 1,4-Dihydropyridins sein müssen, ist kein Beweis für die analoge Konstitution der nicht alkylierten Produkte, da mit jenen gewöhnlich keinerlei Reaktionen ausgeführt wurden, die eine Analogie stützten, und Übergänge von der einen Reihe zur andern bisher unbekannt sind. Ein einwandfreier Entscheid und mit diesem der Beweis für die ursprüngliche 1,4-Dihydropyridinformel von Hantzsch konnte nun mit Hilfe der Zerewitinoffschen Reaktion[3]) gebracht werden: Hydrocollidindicarbonsäureester und Hydrolutidindicarbonsäureester gaben mit Methylmagnesiumjodid 1 Mol Methan unter Bildung einer JMg-N-Verbindung, deren Analyse und Verhalten (Rückbildung des Ausgangsproduktes bei der Einwirkung von

---

gabe der Beyerschen nachgelassenen Arbeit als nicht genügend weggelassen hat; sie läßt sich für manche Bildungsweisen vermutlich kaum ohne Schwierigkeiten aufrecht erhalten; möglicherweise liegt in der Anführung des 2,3-Dihydropyridins (statt des wahrscheinlicheren 3,4-Dihydropyridins) nur ein Versehen des Herausgebers vor.

[1]) Diese Annalen **215**, 8 ff. (1882).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 618 (1895); **44**, 493 (1911); Wiener Monatsh. **17**, 350 (1896).

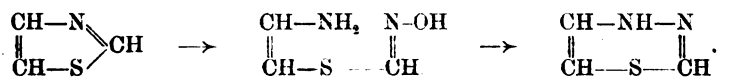
[3]) Lit. s. u. a. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung. S. 570. Berlin 1916.

Digitized by Google

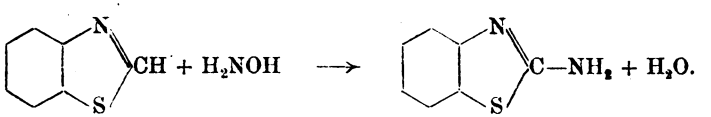
Wasser oder verdünnter Säure) beweist, daß eine Iminogruppe in diesen Stoffen vorhanden war, was nur mit der 1,4-Dihydropyridinformel vereinbar ist.

II. Einwirkung von Hydroxylamin auf fünfgliedrige Heterocyclen.

Bei den Versuchen des ersten Abschnittes war vorübergehend die Annahme erwogen worden, es könnte eine eine cyclische Bindung (N=C) zu ($-NH_2HON=C$) aufgespalten worden sein. Wenn sich eine solche Reaktion hätte verallgemeinern lassen, so wäre damit bei fünfgliedrigen Verbindungen auf eine Ringerweiterung zu hoffen gewesen etwa nach folgendem Schema:



Als Beispiel wurde das nicht unbequem zugängliche Benzothiazol gewählt, der Verlauf der Reaktion ist aber ein ganz anderer. In praktisch quantitativer Ausbeute wird nämlich aus Benzothiazol mit alkalischer Hydroxylaminlösung das 2-Aminobenzothiazol erhalten:



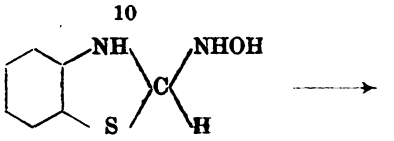
Diese scheinbare direkte Aminierung[1]) des Benzothiazols ist bei der relativ geringen Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe im Hydroxylamin offenbar so aufzufassen: An die Carbimgruppe lagert sich Hydroxylamin (wie bei seiner Addition an α,β-ungesättigte Säuren) als H-NHOHan, das so entstehende Benzothiazolinderivat (Formel 10) geht unter Wasserabspaltung in das Imin des Benzothiazolons

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 2574 (1905) wird eine solche des Naphthophenazoxons durch Hydroxylamin angenommen. Vgl. dagegen über scheinbare direkte Aminierung Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2533, 2537 (1906).

Digitized by Google

(Formel 11) über, das die tautomere Form des Aminobenzothiazols vorstellt.[1])

10



11

Ganz analog wurde aus Benzoxazol das 2-Aminobenzoxazol erhalten. Es hat sich als identisch gezeigt mit der zuerst von Bendix beschriebenen Substanz[2]), deren Auffassung als Aminobenzoxazol dann Kalckhoff[3]) vorschlug, was durch die neue Reaktion als bestätigt gelten kann. Es soll bei der großen formalen Analogie des Benzoxazols und Benzothiazols mit dem Benzimidazol betont werden, daß dieses auch bei extremen Reaktionsbedingungen mit Hydroxylamin nicht reagiert, während die beiden ersten das ganz leicht erreichen lassen (vgl. experimentellen Teil). Die Ersetzbarkeit des Iminwasserstoffes durch Metalle schafft ja im Benzimidazol zweifellos Sonderfälle, aber auch 1-(N-) Methyl- und Phenylbenzimidazol reagieren nicht mit Hydroxylamin.

Wie soeben angeführt, ist die Einwirkung des Hydroxylamins auf Benzothiazol und Benzoxazol in erster Phase als eine Anlagerung an die Carbimgruppe zu betrachten. Eine solche ist aber streng genommen im Benzimidazol gar nicht mehr vorhanden, wie die bekannte Erscheinung der virtuellen Tautomerie[4]) und die Ersetzbarkeit des Iminwasserstoffes zeigen, die nach der Kauffmannschen

[1]) Vgl. dazu die Tautomerie substituierter Amidine Ber. d. d. chem. Ges. 30, 1779 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 11, 2264 (1878).

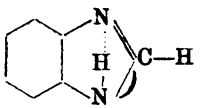
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 16, 1827 (1883).

[4]) Lit. s. Meyer-Jacobson II, 3, S. 486.

Digitized by Google

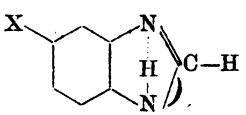
Auffassung auf einer Zersplitterung von dessen Valenzfeld beruhen muß, wie sie in der Formulierung 12 zum

12

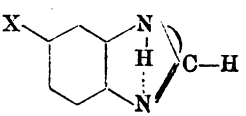


Ausdruck kommt. Das Iminwasserstoffatom teilt seine Valenzlinien auf die *beiden* Stickstoffatome des Ringes, wodurch einmal seine Lockerung (bis zur Ionenbildung) bewirkt wird; da sich andrerseits die beiden Stickstoffatome auch in unsymmetrisch im Benzolkern substituierten Benzimidazolen in ihrer Valenzlinienbeanspruchung sicher nur wenig unterscheiden, wird sich die *formale* Isomerie von 13 und 14 praktisch nicht in der Auffindung zweier

13

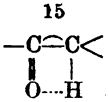


14

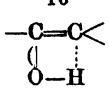


Formen realisieren lassen, während die Isomeren beispielsweise bei Keto-Enol-Tautomerie (15 und 16) einzeln

15



16



isolierbar sein können, wo die chemisch verschiedenen Kohlenstoff- und Sauerstoffatome ihre wechselnde Valenzlinienbeanspruchung nach dem Wasserstoffatom richten.

Die Unlöslichkeit des Benzimidazolsilbers in Ammoniak, die von Bamberger und Lorenzen[1]) angegeben wird, findet in solch neuer Formulierung gleichfalls eine plausible Erklärung: Es ist nämlich das Silbersalz offenbar als inneres Komplexsalz aufzufassen; die Nebenvalenzbindung des Silberatoms mit Stickstoffatomen (wie sie sonst zu Amminverbindungen führt) kann hier intramolekular erfolgen. Lassen aber die nur wenig charakte-

[1]) Diese Annalen 273, 271, 279 (1893).

Digitized by Google

ristischen Eigenschaften der Silberverbindung die Auffassung als inneres Komplexsalz nur wahrscheinlich erscheinen, so muß dies für die entsprechende Cupriverbindung als bewiesen gelten können. Aus ammoniakalischer Cuprisalzlösung und Benzimidazol in Natronlauge entsteht nämlich ein *leuchtend ziegelroter* Niederschlag, ungefähr von der Farbe des Kupferoxyduls, der sich in verdünnter Salzsäure mit den Reaktionen einer Cupriverbindung völlig löst, daraus mit Lauge unverändert fällbar ist und schon durch seine Bildung (aus Kupfertetramminsalz) und besonders durch die Farbe das Vorliegen eines Komplexsalzes beweist. Der Komplex ist gegen siedende 4 fach normale Kalilauge beständig, wird aber von Ammoniumsulfid oder Kaliumcyanid zerlegt. Die Reaktion ist außerordentlich empfindlich und eignet sich zum Nachweis sehr kleiner Mengen von Kupfer oder namentlich von Benzimidazol. Ähnliche Salze wurden auch bei Kobalt, Nickel, Cadmium und Zink erhalten.

Die namhafte Abänderung, die die Carbimgruppe im Benzimidazol erleidet, ist nun aber in dessen 1-Alkylderivaten nicht mehr vorhanden. Daß diese trotzdem mit Hydroxylamin nicht reagieren, wäre vor der Auffindung der Reaktion beim Benzothiazol und Benzoxazol kaum auffällig gewesen, da eine einfache Carbimgruppe, wie besondere Versuche mit Benzalanilin zeigten, nicht mit Hydroxylamin reagiert, zudem bekannt ist, wie viele Additionen an Äthylenbindungen nur dann zu erreichen sind, wenn diese mit Carbonyl und ähnlichen Gruppen konjugiert sind.[1]) Auch in einigen anderen heterocyclischen Verbindungen war eine solche Addition von Hydroxylamin nicht zu erreichen, was bei 1-Phenylpyrazol, 2-Phenyl-1, 2, 3-triazol, Pyridin und selbst bei Chinolin festgestellt wurde, das bei manchen Reaktionen[2]) mit Leichtigkeit an der 1,2-Bindung addiert. Für das Benzothiazol und Benzoxazol, die glatt mit Hydroxylamin re-

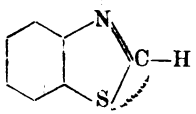
[1]) Lit. s. z. B. Meyer, Analyse usw. 940/41, 954/56.

[2]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. **38**, 1603, 3415 (1905); **46**, 2924 (1913).

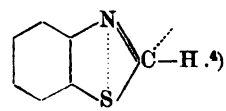
Digitized by Google

agieren, müssen daher besondere Verhältnisse bestehen, und ich sehe diese in der Nachbarstellung des negativen oder richtiger ungesättigten Schwefel- bzw. Sauerstoffatoms.[1]) Gerade für das Schwefelatom ist der ungesättigte Charakter in letzter Zeit wiederholt festgestellt worden[2]), die Bildung zahlreicher Additionsverbindungen schon mit den einfachsten Thioäthern[3]) zeigt gleichfalls, daß Schwefel zur Betätigung von Nebenvalenzen befähigt ist. Je nachdem nun diese im Benzothiazol sich überwiegend mit der Partialvalenz am Stickstoff- oder Kohlenstoffatom der Carbimgruppe sich absättigt, kommen die beiden Formulierungen 17 oder 18 in Betracht.

17



18



[4])

Diese sind natürlich gewissermaßen die Grenzzustände, zwischen denen Übergänge je nach den eventuell vorhandenen Substituenten, vielleicht auch Reaktionsbedingungen, möglich erscheinen. Formel 18 halte ich aber aus einer Reihe von Gründen für vorzuziehen:

[1]) Über die Frage, ob und wie weit =N-Alkyl gleichfalls als ungesättigt aufzufassen s. u. S. 20.

[2]) S. Henrich, Theorien d. org. Ch. 110, daselbst Lit. Ber. d. d. chem. Ges. 50, 902 (1917).

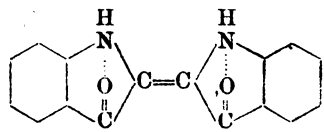
[3]) S. z. B. Meyer-Jacobson, I, 1 S. 322.

[4]) Der Andeutung solcher Partialvalenzen, Valenzreste, ungesättigter Einzelatome oder wie sonst die Bezeichnungen lauten mögen, wird oft der Vorwurf „physikalischer Unmöglichkeit" gemacht. Es wird dabei offenbar übersehen, daß sie nur *Abkürzungen* darstellen für stark streuende Valenzlinien (wie das Kauffmann, Valenzlehre 343, ausdrücklich betont) oder Atome mit gelockertem Valenzelektron [worauf Staudinger, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 4252 (1909); diese Annalen 384, 44 Anm. 2 (1911) und Pfeiffer, diese Annalen 383, 93 (1911) hinweisen], Anschauungen, die trotz der abweichenden Benennungen dem Sinne nach doch weitgehende Übereinstimmung zeigen.

Digitized by Google

Einmal ist es höchst wahrscheinlich, daß die *größere* der an der Carbimgruppe auftretenden Partialvalenzen sich mit den vom Schwefel kommenden Valenzlinien absättigen wird, und das ist zweifellos die am Stickstoffatom. (Ammoniak ist ungesättigt, Methan nicht; im Pyridin setzt eine große Zahl von Reaktionen am Stickstoffatom ein, während die schwierige Substituierbarkeit des Ringes auf eine relativ große Sättigung der Kohlenstoffatome hinweist, u. a. m.) Weiter hat diese Formulierung nahe Beziehungen zu der modernen Auffassung der indigoiden Gruppierung (Formel 19) von Lifschitz

19.



und Lourié[1]), die eine bestechende Abwandlung der von Claaß[2]) zuerst ausgesprochenen Beziehung zwischen den Carbonyl- und Imingruppen im Indigo darstellt. Ein weiteres Argument für Formel 18 ist der in den 2-(μ-)-substituierten Derivaten stark ausgeprägte aromatische Charakter des Benzothiazols und Benzoxazols. Die Aminoderivate lassen sich in normaler Weise in wäßriger Lösung diazotieren und kuppeln[3]), die Hydroxylverbindungen zeigen Phenolcharakter.[4]) (Das scheinbar abweichende Verhalten der reaktionsfähigen entsprechenden Halogenverbindungen wird noch besprochen werden.) In den Benzolderivaten aber hat man ja gerade die Substituenten an ungesättigten Kohlenstoffatomen, wie ein solches in Formel 18 auftritt. Nach Formel 17 dagegen wäre ein besonderes Hervortreten des ungesättigten Stickstoffatoms zu erwarten; beim Benzothiazol ist dafür keinerlei Anzeichen vorhanden (es reagiert z. B. mit Jodalkyl nur

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 50, 897 (1917).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 49, 2079 (1916).
[3]) S. experimenteller Teil.
[4]) Vgl. z. B. Meyer-Jacobson, II, 3, 554.

Digitized by Google

langsam und unvollständig), für die Derivate des Benzoxazols ist aber geradezu bewiesen[1]), daß das Stickstoffatom gesättigter ist, als das benachbarte Kohlenstoffatom (oder mindestens die Carbimgruppe als solche): es werden selbst Chlor- und Bromwasserstoffsäure nicht unter Bildung von Ammoniumsalz, sondern an der Doppelbindung angelagert[2]); die geringe Sättigung des Kohlenstoffatoms hält also der sonst so glatten Erhöhung der Stickstoffwertigkeit zum mindesten die Wage.

Jedenfalls bleibt an dem *einen* der beiden Atome, zwischen denen formal die Doppelbindung verläuft, ein namhafter Partialvalenzbetrag frei, der die Hereinbeziehung eines reagierenden Moleküls (in dem hier untersuchten Beispiel Hydroxylamin) in die erste Sphäre des Zentralatoms bewirkt, um mit Werner[3]) zu sprechen. Die Untersuchungen von Reddelien[4]) zeigen unter anderem, daß die Bildung solcher „Vorverbindungen" besonders leicht vor sich geht, wenn die beiden Atome an der Doppelbindung chemisch verschieden sind, d. h. doch wohl, wenn die primär reagierende Partialvalenz merklich größer ist, als die des Nachbaratoms. Die Reihenfolge: Carbim-, Carbonyl-, Azo-[5]), Äthylengruppe (die am schwersten solche Vorverbindungen liefert) zeigt das klar, wie sich überhaupt in neuerer Zeit die Beweise für Primärreaktionen *ganzer* Moleküle an *Einzel*atomen häufen, im Gegensatz zu der lange überwiegenden Auf-

[1]) S. Mc Coy, Amer. Chem. Journ. 21, 111 (1899) und unten S. 23!

[2]) Vgl. dazu das umgekehrte Verhalten bei Schiffschen Basen Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1340 (1915).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 878 (1911).

[4]) Journ. prakt. Chem. 91, 213 (1915).

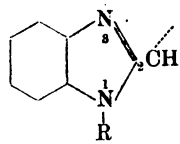
[5]) Die glatte Oxydation der Azo- zu Azoxyverbindungen, denen nach Angeli (Lit. s. Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Stuttgart, XIX, 1913) die Konstitution $R—N{=}N—R'$ (O) zukommt, scheint einen, wenn auch geringen, Unterschied in der Sättigung der beiden Stickstoffatome einer Azogruppe anzudeuten.

Digitized by Google

fassung der gleichzeitigen Addition getrennter Molekül-*teilgruppen* an *beide* Atome einer mehrfachen Bindung[1]).

Wenn also 1-Phenyl- oder -Methylbenzimidazol mit Hydroxylamin nicht reagieren, so bedeutet dies, daß der Unterschied der Restvalenzen an den Atomen 2 und 3 (Formel 20) nicht genügt, um eine Primärreaktion an

20



einem der beiden zu erzwingen, während er beim Benzoxazol und Benzothiazol durch das Eingreifen der Sauerstoff- und Schwefelnebenvalenz vergrößert wird. Danach müßte die cyclische Alkylimingruppe[2]) erheblich größere Sättigung zeigen als Schwefel oder Sauerstoff, und dafür lassen sich in der Tat manche Gründe anführen. Besonders hervorgehoben sei hier nur, wie vielfach sich genannte Gruppierung unfähig gezeigt hat, zum Beispiel Jodalkyl anzulagern; N-Alkylpyrrole verhalten sich so, Pyrazol- und Imidazolderivate lagern *nur am tertiären*, nie am alkylierten Stickstoffatom an, analoge Verhältnisse treten bei der Aufspaltung alkylierter und acylierter Imidazole auf usw.[3]) Schon in offenen Verbindungen ist dieser Unterschied anzutreffen: den Äthern und Thioäthern, die zahlreiche Molekülverbindungen auch mit Metallsalzen eingehen, stehen die tertiären Amine gegenüber, die nach Tschugaeff[4]) dazu kaum oder gar nicht geeignet sind. Eine weitere Begründung kann die Be-

[1]) Vgl. dazu auch die Ausführungen von Reich, Journ. prakt. Chem. **90**, 177 (1914) und die Bemerkungen dazu von Reddelien *a.* a. O.

[2]) Wenigstens in ungesättigten (aromatischen) Ringen.

[3]) Lit. vielfach in Meyer-Jacobson **II**, 3, S. 154, 357, 444ff.

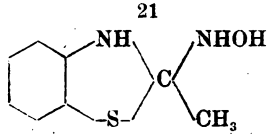
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **40**, 173 (1907) dort frühere Literaturangaben.

Digitized by Google

trachtung der chromophoren Wirkung von Schwefel, Sauerstoff und Alkylimin liefern, die beim Vergleich innerhalb eng umschriebener Kreise als ein ungefähres Maß der „Ungesättigtheit" gelten kann.[1]) Bei der Betrachtung des Thiobenzophenons (blau) mit Benzophenon (farblos), Benzophenonimin (farblos), Benzylidenäthylamin (farblos) und Benzalanilin (schwach gelblich, fast weiß) einerseits, Fluorenon (gelb) und Fluorenonimin (strohgelb) andrerseits[2]) ergibt sich eine Zunahme der Chromophorwirkung in der Reihe Alkylimin=C, Carbonyl, Thiocarbonyl, die eine Verstärkung des ungesättigten Charakters für Alkylimin, Sauerstoff, Schwefel bei der sonstigen Übereinstimmung des übrigen Molekülteils im selben Sinne andeutet.

Da die Bindungsverhältnisse im Benzoxazol und Benzothiazol in deren 2-Phenyl- und 2-Methylderivaten fast oder ganz unverändert anzunehmen sind, erwartete ich, bei Anwendung der Reaktion mit Hydroxylamin auf diese, Substanzen vom Typus der Formel 21 zu erhalten, die

21



mir zu verschiedenen Studien verwertbar schienen. Daß ich bei den entsprechenden Versuchen trotz wechselnder Reaktionsbedingungen die Ausgangsmaterialien immer unverändert zurückerhielt, blieb mir unverständlich, bis ich in vereinzelten Angaben der Literatur[3]) die Erklärung fand. Dem erwähnten Benzothiazolintypus entspricht nämlich weitgehend die Substanz der Formel 22, die

---

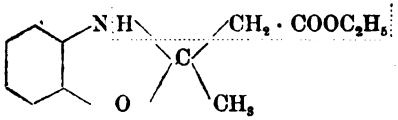
[1]) Dazu Kauffmann, Lifschitz, Ber. d. d. chem. Ges. 50, 630, 906, 1623, bes. 631 (1917).

[2]) Lit. dazu Kauffmann, Valenzlehre, 447, 450, 525.

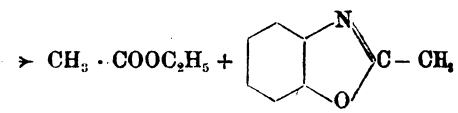
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 12, 951 (1879); — 16, 1948 (1883); 19, 2977 (1886); 30, 3069 (1897).

Digitized by Google

22

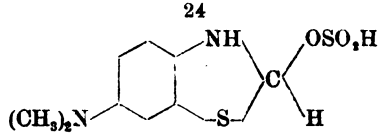


23[1])



leicht durch Vereinigung von Acetessigester und o-Aminophenol erhalten werden kann, aber schon bei gelindem Erwärmen in *Essigester* (!) und 2-Methylbenzoxazol (Formel 23) übergeht. Auch bei dem entsprechenden Stoff aus o-Toluylendiamin (der in Essigester und 2,5-Dimethylbenzimidazol übergeht) wurde das gleiche beobachtet. Wenn also schon die sonst so feste einfache Bindung C—C unter Herstellung der Oxazol- bzw. Imidazoldoppelbindung[1]) gesprengt wird, so ist natürlich leicht einzusehen, daß sich analog aus der Verbindung 21 unter Hydroxylaminabspaltung das Methylbenzothiazol bilden muß, wobei nur eine Kohlenstoff-Stickstoffbindung gelöst wird. Die von O. Schmidt[2]) beschriebene Verbindung der Formel 24, die durch Erhitzen in das Benzo-

24

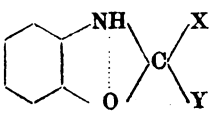


thiazolderivat übergeht, bildet ein weiteres Beispiel solcher Reaktionen.

Die leichte Bildung von echten Oxazolderivaten aus

---

[1]) Hier und weiterhin gebrauche ich gelegentlich der Einfachheit der Schreibweise halber die (bisher übliche) abgekürzte Formulierung, die natürlich im Sinne des oben Auseinandergesetzten zu modifizieren ist. (Wahrscheinlich sind lose Beziehungen zwischen Iminogruppe und Sauerstoff auch in den Oxazolinderivaten an-



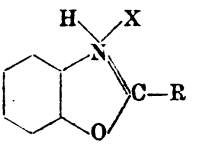
zunehmen, daher die leichten Übergänge zwischen diesen und den echten Oxazolderivaten.)

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2406 (1906).

Digitized by Google

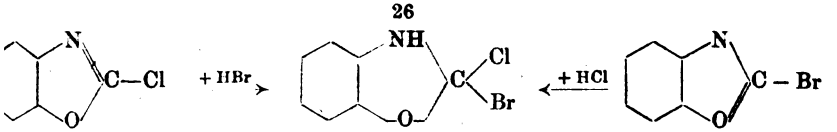
Stoffen vom Oxazolintypus hat offenbar die Schuld daran getragen, daß Derivate von diesem als jenem zugehörig betrachtet wurden, wie das von den *Salzen* schon oben erwähnt wurde, die bis 1899 als Ammoniumsalze nach Formel 25 aufgefaßt wurden. In diesem Jahre bewies

25



Mc Coy[1]) in anderem Zusammenhang, daß die Chlorwasserstoffverbindung des 2-Brombenzoxazols und die Bromwasserstoffverbindung des 2-Chlorbenzoxazols *identisch* sind, was er mit der Addition der Säure an die Carbimgruppe erklärte (mit der Ammoniumsalzbildung jedenfalls völlig unvereinbar ist) nach dem Schema:

26



Diese Chlorbromverbindung (Formel 26) und die analog hergestellte Dichlor- bzw. Dibromverbindung gehen nun ganz glatt — schon durch die Hydrolyse beim Eintragen in Wasser — unter Halogenwasserstoffabspaltung wieder in echte Oxazolderivate über. Der Übergang von einem Typus zum andern erfolgt also prinzipiell mit gleicher Leichtigkeit. Wie Halogenwasserstoff, so addiert 2-Chlorbenzoxazol auch beispielsweise Salpetersäure. Da dieses Nitrat sich in (konzentriert salzsaurer) wäßriger Lösung momentan aus dem Chlorid des Chlorbenzoxazols bildet, spricht Mc Coy von „Carboniumsalzen", die in diesen Verbindungen vorliegen sollen, da er den Vorgang als Ionenreaktion auffaßt, eine Ansicht, die bei diesem Versuch nicht als zwingend betrachtet werden muß. Auch

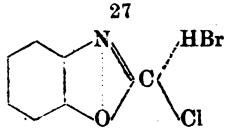
[1]) Amer. Chem. Journ. 21, 111 (1899).

Digitized by Google

die Tatsache, daß bei der Hydrolyse der Verbindung 26 praktisch nur *Brom*ion (fast völlig frei von Chlorion) gefunden wird, spricht eher gegen als für die Annahme, es könne in ihr ein direkt in Ionen spaltbarer Stoff vorliegen, da bei der völligen Gleichartigkeit der Bindung von Chlor und Brom dem Lösungsdruck nach wohl eher das Auftreten von Chlorion zu erwarten wäre. Leitfähigkeitsmessungen in dissoziierenden (hydrolysefreien) Lösungsmitteln liegen nicht vor, so daß die Annahme eines Carboniumions, für das in der Formel von Coy (Formel 26) auch keine rechte Begründung zu finden ist, vorläufig unnötig erscheint. Sicher aber ist eine Ammoniumsalzbildung ausgeschlossen.

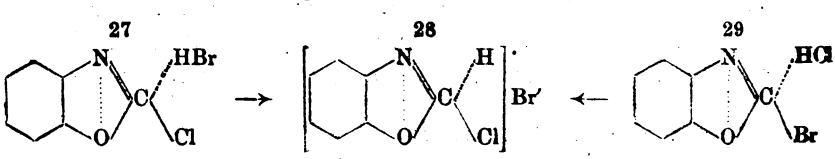
Nach der oben ausgeführten Auffassung von der Struktur der Benzoxazolderivate ist die Primärreaktion offenbar eine Addition des Säuremoleküls (wohl der Wasserstoffnebenvalenz) an der Partialvalenz des 2-Benzoxazolkohlenstoffs zur „Vorverbindung" 27, die sich dann

27



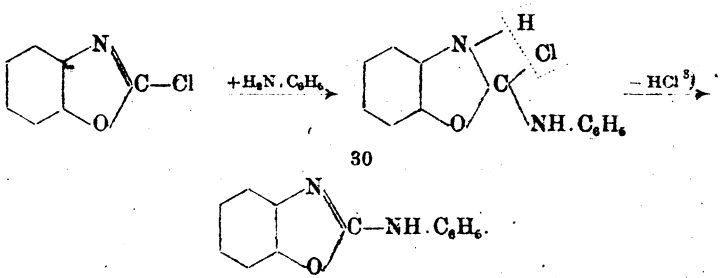
zur Konfiguration 26 umlagern könnte. Sollte sich aber die Annahme des Carboniumions experimentell erweisen lassen, so scheint mir eine Formulierung nach Formel 27 oder 28, der Wernerschen Ammoniumtheorie analog, am ehesten angemessen zu sein. Die Bildung des gleichen Stoffes aus Brombenzoxazol und Chlorwasserstoff über ein Primärprodukt der Formel 29 würde nach den bekannten Anschauungen von A. Werner über das Wesen des Substitutionsvorganges dem Verständnis keine besonderen Schwierigkeiten bieten.

27 28 29



Digitized by Google

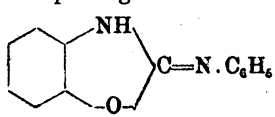
Es wurde schon oben (S. 18) darauf hingewiesen, daß die in der 2-(μ-)Stellung des Benzoxazols oder Benzothiazols befindlichen Amino- oder Hydroxylgruppen das Verhalten aromatisch gebundener Radikale zeigen, während die Halogenverbindungen eine bemerkenswerte Ausnahme zu machen scheinen. Konnte doch A. W. Hofmann das 2-Chlorbenzothiazol mit Leichtigkeit in das entsprechende Hydroxyl-, Amino, Phenylamino- und Mercaptoderivat überführen[1]), auch Chlor- oder Brombenzoxazol gehen z. B. schon mit wäßrig-alkoholischer Lauge leicht in das 2-Äthoxybenzoxazol über.[2]) Nach dem mehrfach genannten leichten Übergang zwischen Benzoxazol- und Benzoxazolintypus ist das aber leicht zu verstehen: Es handelt sich eben zunächst um eine Addition an die Doppelbindung, bewirkt wie beim Hydroxylamin durch die starke Kohlenstoffpartialvalenz, der dann unter Salzsäureabspaltung die Wiederherstellung des Oxazoltypus folgt, nach dem (abgekürzten s. Anm. 1 auf S. 22) Schema für die Einwirkung des als Beispiel gewählten Anilins:



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 1126 (1879); **13**, 8 (1880); **20**, 1788 (1887).

[2]) Amer. Chem. Journ. **21**, 111 (1899).

[3]) Die Salzsäureabspaltung könnte auch zur Verbindung

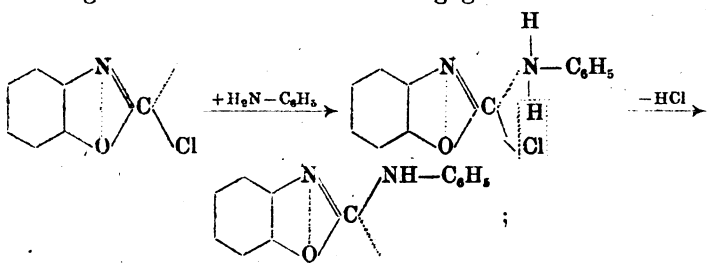


führen; diese ist aber tautomer mit 30.

Digitized by Google

Die Halogenatome sind nicht etwa besonders locker gebunden, wie in aliphatischen Verbindungen, sie erhalten ihre Reaktionsfähigkeit vielmehr erst durch die Additionsfähigkeit des ungesättigten Nachbaratoms (bzw. der Doppelbindung). Eine analoge Deutung der Umsetzungen von Säurechloriden hat Staudinger[1]) gegeben.

Bei dieser Darstellung der Reaktion nach der älteren Formulierung weckt das Hin- und Herschlagen des ganzen Systems vom Oxazolring zur hydrierten Form und zurück angesichts des glatten Verlaufes und der gewöhnlich sehr milden Reaktionsbedingungen manche Bedenken. Wie gering die Valenzlinienverschiebungen in den einzelnen Phasen aber nur sind, des zum Beispiel möge die Formulierung nach dem neuen Schema gegeben sein:

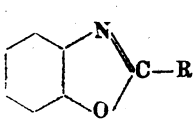


d. h. also: Die 2-Kohlenstoffnebenvalenz bindet sich mit der Restvalenz des Anilinstickstoffes; bei der dann folgenden Salzsäureabspaltung wird aus dieser Nebenvalenzbindung eine Hauptvalenz, und anstatt der Hauptvalenz zum Chloratom tritt die Partialvalenz auf, die für das Oxazolkohlenstoffatom als typisch angesehen wurde. Da zwischen solchen ein prinzipieller Unterschied nicht besteht, wie von Werner und anderen wiederholt betont wurde, die Zahlenwerte („Linienzahl" nach Kauffmann) auch von Fall zu Fall wechseln können, leuchtet die Geringfügigkeit in der Verschiebung der Valenzlinienverteilung bei diesem Prozeß ein, bei dem an dem eigentlichen Oxazolkern während des ganzen Vorgangs nichts geändert wurde.

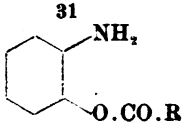
[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1640 (1911).

Digitized by Google

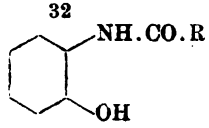
Eine für alle Benzoxazolderivate charakteristische Reaktion, die mehr oder minder leichte Aufspaltung des Ringsystemes durch Säuren zu *o*-Acylaminophenolen, ist in ihrem Verlauf gleichfalls nur mit einer Addition von Wasser (eventuell der Säure) an die Doppelbindung oder vielmehr an das Oxazolkohlenstoffatom zu erklären. Während die bisher aufgeführten Reaktionen zur Not noch nach dem alten formalen Doppelbindungadditionsschema zu deuten waren, scheinen mir hier sämtliche Verhältnisse nur mit der neuen Formulierung unschwer zu vereinen. Die rein formale Auffassung würde bei der Möglichkeit einer Säurespaltung der Benzoxazole eigentlich nur zu dem Schlusse haben kommen können, daß eine solche zu O-Acylaminophenol führen müsse. Die Ausgangskörper stellen Sonderfälle der Iminoäther vor[1]), und solche werden mit wäßrigen Säuren in Ester und Ammoniumsalz zerlegt, d. h. die Carbimgruppe wird gespalten, die einfache Bindung C—O (einer Ätherbindung entsprechend) bleibt bestehen; analog müßten hier die am Sauerstoff acylierten Verbindungen der Formel 31 erhalten werden, während in den bisher untersuchten Fällen[2]) tat-



31



32



sächlich N-Acylaminophenole (Formel 32) erhalten wurden[3]), obwohl auch sonst Carbimgruppen leicht (man denke an die große Säureempfindlichkeit des Benzalanilins), einfache Ätherbindungen selten aufgespalten werden. Eine Addition vom Ammoniumtypus erklärt gar nichts, eine

[1]) Von diesem Standpunkt aus ist auch die oben eingehend besprochene Arbeit von Mc Coy durchgeführt.

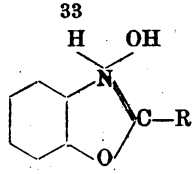
[2]) Z. B. Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1524 (1876); **16**, 629 (1883); **36**, 2042 (1903); diese Annalen **311**, 26 ff. (1900).

[3]) Über die geringe Wahrscheinlichkeit, daß sich primär entstandene O-Acylaminophenole in die N-Isomeren umlagern könnten, s. exp. Teil.

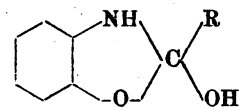
Digitized by Google

solche Verbindung (Formel 33) wäre wohl ganz beständig, zumal in saurer Lösung die Salzbildung erfolgen müßte, so daß auch eine Umlagerung zur Pseudobase (Formel 34) kaum in Frage käme. Eine solche entsteht direkt, wenn

33



34

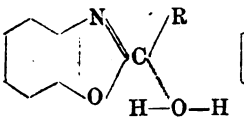


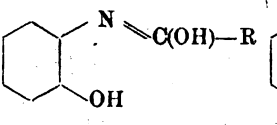
eine Addition von Wasser an die Carbimgruppe angenommen wird. Sie könnte die Spaltung im tatsächlich eintretenden Sinne allenfalls erklären; eine Verbindung nach Formel 34 stellt am typischen Kohlenstoffatom ein saures Acetal vor, und solche werden an und für sich in saurer Lösung leicht gespalten. Allerdings erhebt sich angesichts der oben (S. 22) erörterten Verhältnisse die Frage, ob nicht die Abspaltung von Wasser, die zum Oxazol zurückführte, mindestens so rasch verläuft wie die von Essigester, Hydroxylamin, schwefliger Säure in den dort erwähnten Fällen. Zudem scheinen einfachere Beispiele einer durch Säure veranlaßten H—OH-Addition an Carbimgruppen wenig oder gar nicht bekannt zu sein, und die Verhältnisse bei den Alkaloiden der Cotarningruppe und Verwandten[1]) sprechen auch für eine Beständigkeit des Ringes in saurer Lösung, Öffnung in alkalischer, wo dann aber die *Stickstoff*-Kohlenstoffbindung gelöst wird.

Nach der neuen Formulierung wäre der Vorgang der: Es lagert die Kohlenstoffrestvalenz ein Molekül Wasser an (Formel 35), von diesem tritt ein Wasserstoffatom (das schon durch die — wenn auch geringe — Dissoziationstendenz eine Streuung seiner Valenzlinien verrät) zum Oxazolsauerstoff in Beziehung, worauf die Um-

[1]) Lit. z. B. Richter-Anschütz, Organ. Chemie II, 928ff. Bonn 1913.

Digitized by Google

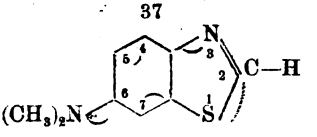
35 

36 

lagerung zur tautomeren Form 36 des N-Acylaminophenols erfolgt, die sich nun in bekannter Weise stabilisiert.

Diese Spaltung der Benzoxazolderivate soll nun im nächsten Abschnitt noch zu einer Reihe weiterer Resultate führen. Hier sei nur noch ergänzend auf einige Nebenpunkte aufmerksam gemacht. Die Benzothiazolderivate weisen die Spaltbarkeit durch Säuren nicht[1]) (oder nur unter besonders gewaltsamen Bedingungen) auf und zeigen damit an, daß die Restvalenz am typischen Kohlenstoffatom reagierende Stoffe (Hydroxylamin bzw. Wasser) nicht alle in gleicher Weise anzieht, oder die gebildeten Vorverbindungen sehr verschieden leicht weiter reagieren, wofür auch Reddelien (a. a. O.) in dem von ihm untersuchten Gebiet Beispiele fand.

Eine namhafte Veränderung in den Bindungsverhältnissen des Thiazol- oder Oxazolringes kann natürlich besonders bei geeigneter Substitution des angegliederten Benzolkernes auftreten. Von stärkstem Einfluß auf diesen[2]) ist zum Beispiel die Dimethylaminogruppe, deren Wirkung sich auch am Beispiel des 6-Dimethylaminobenzothiazols[3]) gut demonstrieren läßt. In diesem ist

37 

durch das starke Auxochrom die Restvalenz des Thiazolstickstoffatoms 3 vom Benzolkern her besonders weitgehend beansprucht, so daß sie wenig oder nichts mehr zur Absättigung der Schwefelnebenvalenzen verwendet,

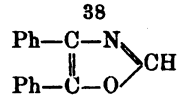
[1]) Siehe Meyer-Jacobson, II, 3, 551.
[2]) Valenzlehre 497ff.
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2406 (1906).

Digitized by Google

die ihrerseits die Restvalenz des Kohlenstoffatoms 2 nun weitgehend zu binden vermögen, so daß eine Konfiguration 37 entsteht, die sich der oben als Formel 17 angeführten nähert, sie an Sättigung aber noch wesentlich übertrifft.[1]) Es ist danach nicht zu verwundern, daß das Dimethylaminobenzothiazol mit Hydroxylamin nicht reagiert, was die ältere Formulierung kaum erklären, geschweige denn vorhersagen könnte.

Daß die Angliederung auch des unsubstituierten Benzolkernes im Benzothiazol- und Benzoxazolring erst die oben ausführlich erörterten Bindungsverhältnisse schafft, ist zwar von vornherein höchstwahrscheinlich, ein experimentelles Beispiel möchte ich hier aber doch kurz anführen. Während Benzoxazol spielend leicht von Säuren gespalten, von Hydroxylamin in das 2-Aminoderivat übergeführt wird, läßt sich das von Japp und Murray[2]) dargestellte 4,5-Diphenyloxazol (Formel 38)

38



stundenlang mit konz. Salzsäure erhitzen und bleibt auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin völlig unverändert. Näheres über diese Verhältnisse, zugleich die Gruppe des Indazols, Anthranils und anderes umfassend, möchte ich in anderem Zusammenhange später darlegen, um mich jetzt noch einem auch für andere Stoffklassen wichtigen Ergebnis der Benzoxazolringaufspaltung zuzuwenden.

III. Ringspaltung von Benzoxazolhomologen.

Die Angaben der Literatur über die Aufspaltung von Benzoxazol und den beiden anscheinend bisher allein beschriebenen 2-Alkylhomologen durch Säuren lassen einen

---

[1]) Ein anderes Beispiel zunehmender Sättigung eines Systems durch Auxochrome in geeigneter Stellung s. Ber. d. d. chem. Ges. 50, 902 Formel V (1917).

[2]) Journ. chem. Soc. 63, 470 (1893).

Digitized by Google

auffallenden Unterschied in der Reaktionsgeschwindigkeit erkennen. Während nämlich Benzoxazol und 2-Methylbenzoxazol in etwa 4 Stunden in Formyl- bzw. Acetylaminophenol übergeführt werden[1]), wird aus dem 2-Phenylbenzoxazol das Benzoylaminophenol erst bei zweitägigem Erhitzen in nennenswerter Menge erhalten.[2]) Diese Beobachtungen erscheinen nun außerordentlich plausibel bei Anwendung der von Thiele und Werner gebrachten Erklärungen[3]) der Verhältnisse beim Triphenylmethyl.[4]) Die leichte Dissoziierbarkeit des Hexaphenyläthans der großen Beständigkeit des Hexamethyl- und Hexabenzyläthans gegenüber wird bekanntlich damit gedeutet, daß Phenyl wesentlich stärker als Methyl die Valenzlinien des mit ihm verbundenen Kohlenstoffatoms beansprucht, so daß diesem zur Bindung des Nachbaratoms weniger Valenz zur Verfügung bleibt. Vergleichen wir nun von diesem Gesichtspunkt aus 2-Methyl- und 2-Phenylbenzoxazol, so ergibt sich, daß bei jenem die im vorigen Abschnitt auseinandergesetzte Valenzlinienverteilung des Benzoxazolringes nicht wesentlich modifiziert ist, d. h., das stark ungesättigte Oxazolkohlenstoffatom seinen Charakter beibehält, während es beim *Phenyl*derivat einen Teil seiner Valenz nach der stärker als Methyl beanspruchenden Phenylgruppe hin absättigt, nach außen hin also ge-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **9**, 1524 (1876); **36**, 2042 (1903).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 629 (1883).

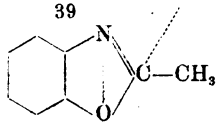
[3]) Thiele, diese Annalen **319**, 134 (1901); Werner, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 1278 (1906); weitere Literatur und Ausbau dieser Ansichten s. Schmidlin, Das Triphenylmethyl; Stuttgart (1914).

[4]) Es ist ganz auffallend, daß diese selbst auf naheliegende Fälle nicht ausgedehnt worden sind, wie z. B. aus mehreren Stellen der Arbeiten von Wieland über Hydrazine hervorgeht; Gebhard [Journ. prakt. Chem. **84**, 568 Anm. 1 (1911)] spricht sogar der „absoluten Affinität" einer Gruppe zum aromatischen Kern jede Bedeutung ab; diese Ansicht dürfte durch die folgenden Erörterungen als völlig unberechtigt erwiesen gelten. Eine Diskussion der Valenzbeanspruchungsverhältnisse für den Spezialfall eines Auxochroms findet sich dagegen bei König und Becker, Journ. prakt. Chem. **85**, 353ff. s. bes. S. 365—367 (1912).

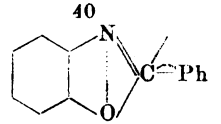
Digitized by Google

sättigter wird, ein weniger stark streuendes Linienfeld, „kleinere Partialvalenz“ nach Thiele aufweist, wie das die Formel 39 und 40 andeuten sollen.

39



40



Wie oben gezeigt, ist es aber diese Partialvalenz des ungesättigten Oxazolkohlenstoffatoms, die das Hereinbeziehen des reagierenden Moleküls in die erste Sphäre bewirkt und so die Umsetzung (in diesem Falle die Ringaufspaltung durch Wasseranlagerung) veranlaßt. Je weiter in den Raum hinaus sich nun das Linienfeld des ungesättigten Atomes ausdehnt, desto häufiger wird auch in der Zeiteinheit ceteris paribus ein Wassermolekül in seinen Anziehungsbereich gelangen, das heißt aber, desto größer wird die Reaktionsgeschwindigkeit sein. Vergleichen wir also eine Reihe von 2-substituierten Benzoxazolderivaten auf Geschwindigkeit ihrer Aufspaltung, so können wir daraus eine Reihenfolge der substituierenden Radikale gewinnen, aus der sich ihre zunehmende Valenzbeanspruchung wenigstens angenähert ergibt, ohne natürlich eine *strenge* Proportionalität für alle Fälle behaupten zu wollen.

Für Alkyle, deren Valenzbeanspruchung die des Phenyls übertrifft, liegt eine Reihe von Beobachtungen in den Untersuchungen über Homologe des Hexaphenyläthans und des Tetraphenylhydrazins vor, deren Dissoziation mit der Valenzbeanspruchung der substituierenden Radikale steigt; aus praktischen Gründen sind aber danach alle Gruppen von schwächerer Beanspruchung als Phenyl nicht zu untersuchen, und für manche weitere Homologe stößt die Darstellung auf besondere Schwierigkeiten. Die substituierten Benzoxazole sind aber im allgemeinen bequem zugänglich (vgl. exp. Teil), die Geschwindigkeit der Aufspaltung bei den aliphatischen Derivaten gerade besonders groß, so daß die neue Methode

Digitized by Google

zur Bestimmung der Valenzbeanspruchung eines Radikals (Benzoxazolringspaltung) die bisher mögliche (Dissoziationsgrad der Äthan- oder Hydrazinderivate) vorteilhaft ergänzt, meines Erachtens sogar wesentlich übertrifft.

Es wurde nun eine Reihe von Benzoxazolhomologen dargestellt und unter gleichen Bedingungen der Aufspaltung durch Salzsäure unterworfen. Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle I und II (S. 40, 41) graphisch dargestellt. Auf der Abszissenachse ist die Zeit in Stunden, auf der Ordinatenachse das unverändert zurückerhaltene Benzoxazolderivat in Prozenten eingetragen. Der gewaltige Unterschied aliphatischer und aromatischer Substituenten ergibt sich auf den ersten Blick. Einen zahlenmäßigen Ausdruck findet die verschiedene Aufspaltungsgeschwindigkeit auch in folgender Übersicht:

Tabelle III.

50 Proz. Umsatz ist erreicht bei

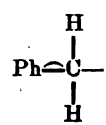
Benzylbenzoxazol	n. etwa	35	Min.	Phenylbenzoxazol	n. etwa	74	Stdn.		
Methyl-	„	„	40	„	p-Tolyl-	„	„	über 120	„
n-Hexyl-	„	„	3	Stdn.	α-Naphthyl-	„	„		
Cyclohexyl-	„	„	5	„	p-Anisyl-	„	„		
iso-Butyl-	„	„	$5^1/_2$	„					
tert.-	„	„	$7^1/_2$	„					

(p-Chlor- und p-Bromphenylbenzoxazol konnten nicht in genau gleicher Weise untersucht werden [vgl. exp. Teil] und sind deshalb hier weggelassen.)

Bei der Besprechung dieser Versuchsresultate möchte ich zuerst hervorheben, daß sie einen naheliegenden Einwand gegen meine Auffassung der großen Geschwindigkeitsunterschiede bei der Aufspaltung der Benzoxazole mit Sicherheit ausschließen, die Anschauung nämlich, daß die aromatischen Alkyle *rein sterisch* den Zutritt des Wassermoleküls an das benachbarte Kohlenstoffatom hinderten. Diese Ansicht wäre für die bisher allein bekannten Methyl- und Phenylderivate (s. o.) nicht auszuschließen gewesen, das Verhalten des Hexahydrophenylbenzoxazols aber, das sich mitten zwischen den *aliphа-*

Digitized by Google

tischen Derivaten anreiht, und das des Benzylbenzoxazols, das noch etwas schneller als das Methylderivat gespalten wird, widerlegen sie einwandfrei. Den *räumlichen* Unterschied zwischen dem Cyclohexyl und Phenyl von einer Größenordnung anzunehmen, wie sie sich aus obigen Versuchen ableiten müßte, wäre wohl nur mit sehr gezwungenen Hilfsannahmen möglich, dagegen ist die große Verschiedenheit der Valenzbeanspruchung durch die beiden Radikale eine plausible Folge ihres ganz ungleichen Sättigungsgrades; wie in vielen anderen Beziehungen verhält sich Cyclohexyl auch hier wie ein einfaches aliphatisches Alkyl. Daß Benzyl und Methyl fast gleiche Wirkung haben, jenes vielmehr dieses noch etwas überbietet (Benzyl gewissermaßen den aliphatischen Charakter übertreibt), müßte bei sterischer Erklärung zu ganz absurden Vorstellungen führen, während es unter dem Gesichtspunkt der wechselnden Valenzbeanspruchung sich folgerichtig ergibt: Das Seitenkettenkohlenstoffatom sättigt 2 Valenzen mit Wasserstoff ab, die Phenylgruppe beansprucht außer der dritten noch einen Bruchteil der vierten Valenzeinheit, so daß zur Bindung des noch angeketteten 4. Atoms nur noch eine kleinere Valenzlinienzahl zur Verfügung steht, das heißt mit anderen Worten, das Nachbaratom relativ wenig von seiten der Benzylreste beansprucht wird.[1])



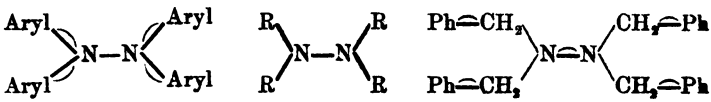
Diese extreme Stellung von Benzylderivaten findet sich in einigen Angaben der Literatur bestätigt. Während

[1]) Bei dieser und einer Anzahl der noch folgenden Überlegungen wird allerdings stillschweigend eine annähernd konstante Summe der Valenzbetätigung des Zentralatoms vorausgesetzt, eine Annahme, die — keineswegs bewiesen — doch bei der Betrachtung weitgehend analog gebauter Reihen ohne allzu starke Einschränkung gültig sein dürfte.

Digitized by Google

bei tetraalkylierten Hydrazinen unter mancherlei Reaktionsbedingungen sehr leicht eine Spaltung zwischen den Stickstoffatomen eintritt, wird Tetrabenzylhydrazin durch Salzsäure in Benzylchlorid und Hydrazin zerlegt[1]), die Bindung des Benzyls ist also erheblich lockerer als die keineswegs besonders feste Bindung N—N im Hydrazin. Die Valenzlinienverhältnisse sind bei den noch nicht bekannten aliphatischen Tetraalkylhydrazinen der einfachen Formulierung 42 entsprechend, bei den Arylen macht sich die starke Valenzbeanspruchung der Stickstoffatome durch diese in einer Schwächung der Bindung N—N geltend:

41 42 43

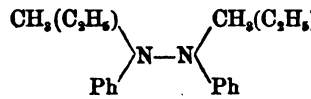


(vgl. Formel 41), die bis zur Dissoziation in „Radikale mit zweiwertigem Stickstoff" führen kann, was beim Tetra-p-anisylhydrazin und besonders beim Tetra(p-dimethylaminophenyl-)hydrazin[2]) scharf ausgeprägt ist, wo das starke Auxochrom in Parastellung das Phenyl zu besonders großer Valenzbeanspruchung anregt.[3]) Die von Wieland gefundene Steigerung der Wirkung von Phenyl über p-Tolyl zum p-Anisyl wurde auch bei meinen Versuchen festgestellt, die Dimethylaminophenylverbindung miteinzubeziehen hatte für meine Methode keinen Sinn, da in der dabei nötigen sauren Lösung die Dimethylaminogruppe bekanntlich ihre auxochrome Wirkung verliert; auch Wieland hat, wie es mit dieser meiner Deutung der Verhältnisse übereinstimmt, in *saurer* Lösung für das Hydrazinderivat eine abnorme *Festigkeit* der Bindung N—N beobachtet. Genannter Autor sah die Ursache der wachsenden Dissoziationstendenz in einer

[1]) Wieland, Die Hydrazine (Stuttgart 1913), 80/81.
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1078 (1915).
[3]) Vgl. Kauffmann, Valenzlehre, 496ff.

Digitized by Google

Substitution durch positive Gruppen[1]) und erwartete daher, in Tetraalphylhydrazinen leicht dissoziierbare Substanzen zu finden. Aber schon die gemischt-aromatisch-aliphatischen Hydrazine zeigten sich *weniger* zum Zerfall



geneigt als Tetraphenylhydrazin, was nach der hier auseinandergesetzten Auffassung zu erwarten stand. Für die bisher unbekannten Tetraalphylhydrazine ist eine große Beständigkeit gegen Aufspaltung vorauszusagen (vgl. oben), weder die Bindung N—N noch die Bindung N—Alkyl wird leicht zu lösen sein. Beim Tetrabenzylhydrazin schließlich ist nach obigen Erwägungen eine Linienverteilung nach Formel 43 anzunehmen: Die geringe Valenzbeanspruchung durch die Benzylreste führt zu einer merklichen Verstärkung[2]) der Bindung N—N, die sich bei der Spaltung in Hydrazin und Benzylchlorid deutlich äußert.

Ein weiteres Beispiel dieser Bindungsverhältnisse bieten die Eigenschaften des Natriumbenzyls[3]), das im Gegensatz zu einer ganzen Reihe gleichzeitig dargestellter Metallalkyle farbig ist und in ätherischer Lösung den *elektrischen Strom leitet*, d. h. Natriumion bildet. Während in den gewöhnlichen Natriumalkylen das Natrium durch die vierte Kohlenstoffvalenz fest gebunden wird, ist es an Benzyl nur durch einen Bruchteil derselben, also lockerer gebunden. Als Ion kann das Natriumatom nach den schon erörterten Kauffmannschen Ansichten erst auftreten, wenn es außerdem Gelegenheit hat, sein Valenzfeld zu zersplittern. Nach den Arbeiten von Pfeiffer

---

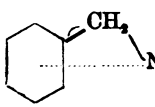
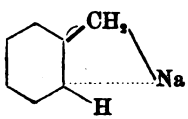
[1]) A. a. O. 78.

[2]) Ähnliche Überlegungen zur Erklärung der Eigenschaften verschiedener Triphenylmethylderivate, s. Schmidlin, Triphenylmethyl, S. 219/20.

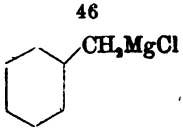
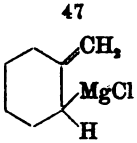
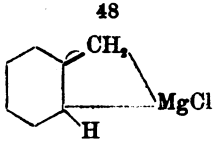
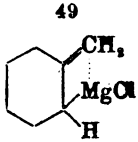
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 50, 262 (1917).

Digitized by Google

über Chinhydrone[1]) kommt nun dem Benzolkern als solchem, bzw. seinen ungesättigten Kohlenstoffatomen, eine Nebenvalenz zu, und diese ist es, die im Natriumbenzyl den nicht vom Seitenkettenkohlenstoffatom beanspruchten Teil der Natriumvalenz absättigt, wodurch sich dessen ionogener Charakter (wahrscheinlich auch

44  oder z. B. 45 

die Farbe der Verbindung) erklärt. Formel 44 zeigt die Verhältnisse ohne Fixierung der *Kern*valenz an einem bestimmten Kohlenstoffatom, Formel 45 nimmt (willkürlich) das Orthoatom als Ausgangspunkt an. Aus dieser Formulierung wird nämlich verständlich, daß bei bestimmten Metallen (und Reaktionsbedingungen) auch zwei Formen auftreten können, wie das experimentell von Schmidlin[2]) nachgewiesen worden ist. Benzylmagnesiumchlorid ist nämlich ein Gemisch zweier[3]) Formen, 46 und 47, und es ist kein Zweifel, daß diese elektro-

46  47  48  49 

lytisch dissoziieren können. Die neuere Auffassung der Valenzlinienverteilung (Formel 48 und 49) zeigt wieder deutlich, wie geringfügig die Bindungsverschiebungen beim Übergang von der einen zur anderen Form sind, und daß diese tatsächlich vollständig den tautomeren Substanzen entsprechen, sowohl in ihrem Verhalten (a. a. O.)

---

[1]) Diese Analen **404**, 8 (1914).

[2]) Sch. u. Garcia-Banús, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3193 (1912).

[3]) Beim Wasserstoffderivat würde man zweifellos sagen *tautomerer*.

Digitized by Google

als auch in ihrer Valenzlinienverteilung (vgl. dazu die Formeln 15 und 16 für Keto-Enoltautomerie auf S. 15).

Das abnorme Verhalten des γ-Benzyldihydrolutidindicarbonsäureesters gegen salpetrige Säure oder Hydroxylamin, das im ersten Abschitt behandelt wurde, hängt vielleicht auch mit der speziellen Valenzbeanspruchung zusammen.

Es ist von verschiedenen Seiten[1]) betont worden, daß aus Reaktionsgeschwindigkeiten kein Schluß auf Affinitätsgrößen gezogen werden dürfe. Abgesehen aber von der immer noch vorkommenden doppeldeutigen Anwendung dieses Begriffes (einmal *Arbeit* einer *Reaktion*, andererseits als Valenz*kraft* von *Atomen*), einer Unsicherheit, von der sich auch Nernst[2]) nicht ganz freigehalten hat, scheint mir durchaus zuzutreffen, was Reddelien (a. a. O.) dazu meint, daß nämlich — wie das bei Konstitutionsbeweisen auch oft genug geschehen ist — innerhalb kleiner Gruppen organischer Körper (homologer Reihen z. B.) ein Schluß auf die Affinität mit einiger Wahrscheinlichkeit zulässig ist. Auch Staudinger[3]) vertritt offenbar denselben Standpunkt. Während zweifellos die Gleichgewichtszustände für den Gesamtenergieumsatz einer Reaktion charakteristisch sind, kann über die vor der Umsetzung vorhandene Valenzlinienverteilung der Ausgangsmoleküle eigentlich nur die Geschwindigkeit der Primärreaktion etwas aussagen, denn das Gleichgewicht wird ja erst als Ende einer womöglich über

---

[1]) Dimroth, diese Annalen 377, 127 (1910). Davis, Zeitschr. phys. Chem. 78, 353 (1912). Reddelien, Journ. prakt. Chem. 91, 225 (1915).

[2]) In seiner „Theoretischen Chemie" (6. Aufl., Stuttgart 1909) definiert er auf S. 35 Affinität der *Atome* als die *Kraft*, welche die Atome im Molekülverbande aneinanderkettet, in den Überlegungen der S. 692—698 aber wird stets von der Affinität eines *chemischen Prozesses*, einer *Reaktion* gesprochen, für die die maximale *Arbeits*leistung, eindeutig bestimmt durch Anfangs- und Endzustand, das Maß ist. (Sperrungen im Original nicht vorhanden.)

[3]) Die Ketene, S. 97/98. Stuttgart (1912).

Digitized by Google

zahlreiche Umlagerungen führenden Reihe von Linienverschiebungen erreicht. Z. B. wird durch die verschiedene Wasserstoffionenkonzentration zweier Säuren, die eine Folge ihrer verschiedenen Valenzlinienverteilung ist, die veränderte *Geschwindigkeit* der Einwirkung von Metall bedingt, während der Endzustand praktisch gleich ist, das heißt aber umgekehrt: Nur aus der Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aus dem Gleichgewicht, ist hier auf den vor der Umsetzung vorhandenen Zustand der Säure (den Dissoziationsgrad) zu schließen. Auch die Wirkung von Katalysatoren bestätigt diese Auffassung: Die *energetischen* Verhältnisse werden naturgemäß nicht geändert (die Affinität der *Reaktion* ist mit oder ohne Katalysator die gleiche), die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindgkeit ist aber doch offenbar nur so zu deuten, daß der Katalysator (über Additionsverbindungen, Kondensationen auf der Oberfläche oder dgl.) eine Veränderung der Valenzlinien*verteilung* in den reagierenden Molekülen schafft.

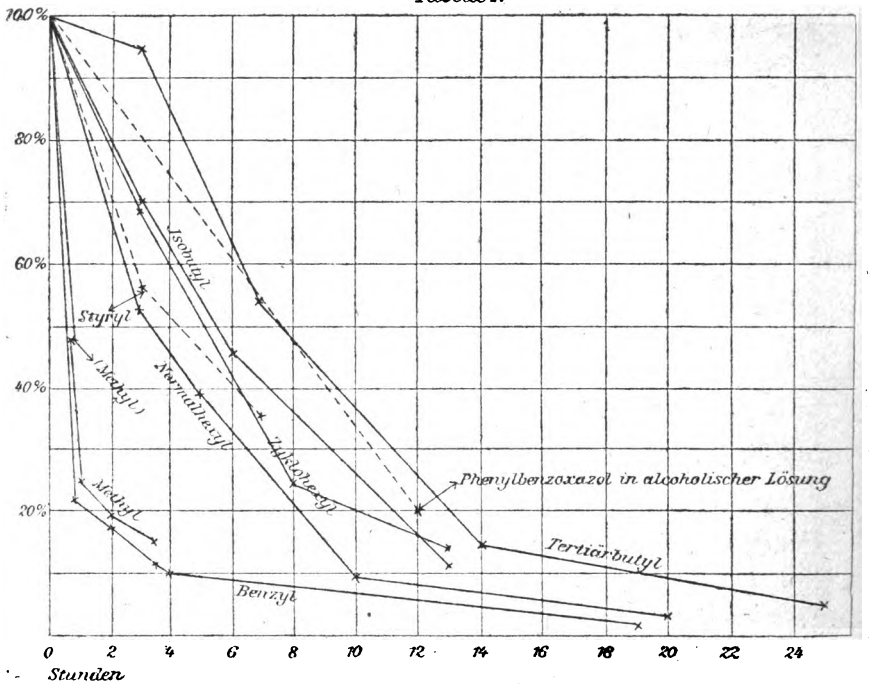
Diese Erwägungen schienen mir die oben ausgeführte Methode zur Bestimmung der Valenzbeanspruchung verschiedener Radikale zuzulassen.

Bei Betrachtung der in den Tabellen enthaltenen Versuchsresultate fällt einigermaßen auf, daß sich p-Chlorphenyl vom Phenyl in seiner Wirkung nicht wesentlich unterscheidet, während p-Bromphenyl sich der stark ausgeprägten Wirkung des p-Anisylrestes zu nähern scheint, und die halogenierten Reste beim entsprechenden Triphenylmethyl die Dissoziation anscheinend beide begünstigen.[1]) Da aber die beiden halogenierten Benzoxazole nicht unter denselben Versuchsbedingungen geprüft werden konnten wie die Stammsubstanz, kann darauf keine besondere Betonung gelegt werden. Merkwürdig ist auch das Verhalten des Naphthylbenzoxazols, das sich vom Phenylbenzoxazol in der Spaltungsgeschwindigkeit anfangs nicht stark unterscheidet,

[1]) Zahlenmäßige Angaben für diesen Fall liegen allerdings nicht vor.

Digitized by Google

Tabelle I.



während der α-Naphthylrest in den Triarylmethylen dem Phenyl an Wirkung weit überlegen[1]) ist; im längeren Verlauf des Versuches tritt allerdings ein Unterschied im erwarteten Sinn deutlich hervor. Die hier vorliegenden speziellen Verhältnisse harren noch der näheren Untersuchung. Die erheblichen Unterschiede, die sich aber allgemein zwischen den aliphatischen und aromatischen Radikalen ergeben haben[2]), legen den Versuch nahe, typische Verschiedenheiten aromatischer und aliphatischer Stoffklassen mit diesen Valenzbeanspruchungsverhältnissen in Beziehung zu setzen.

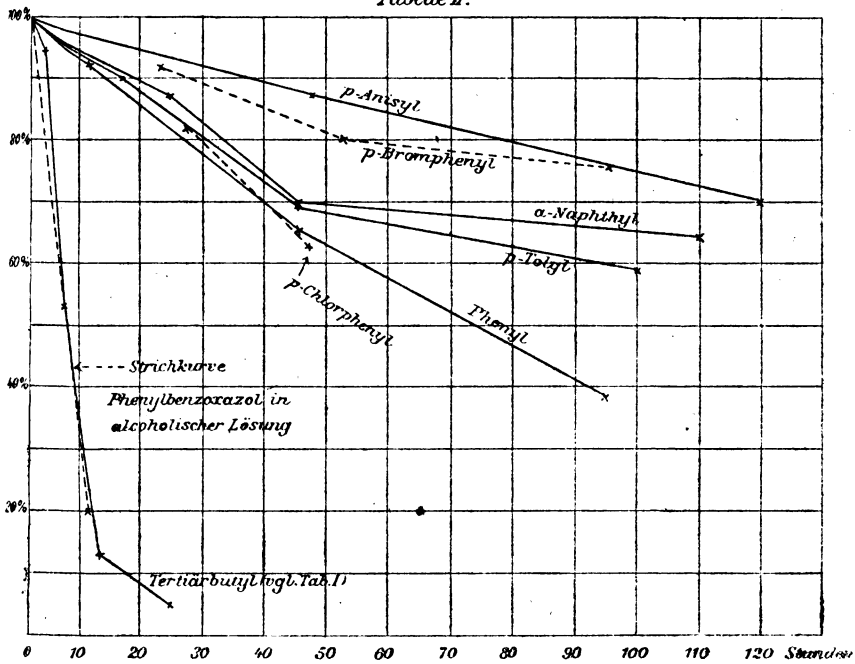
Die leichte Austauschbarkeit aliphatisch gebundenen Halogens ist bei dem gesättigten Charakter der Alphyl-

[1]) Lit. vgl. Schmidlin, Triphenylmethyl 162ff.

[2]) Man beachte die verschiedene Einheit der Abszissenachse in Tabelle I und II!

Digitized by Google

Tabelle II.



gruppen doch sicher nur so zu verstehen, daß die Restvalenz, die nach zahlreichen Erscheinungen der anorganischen Chemie dem Halogenatom zukommt, die reagierenden Moleküle in die erste Sphäre einbezieht und so die Umsetzung vorbereitet. Wird nun durch das Aryl ein größerer Bruchteil der Halogenvalenz zur Bindung beansprucht, so wird dessen Valenzfeld nach außen hin verkleinert, die Möglichkeit einer Umsetzung somit erschwert, was in den Formeln 50 und 51 angedeutet ist. Finkelstein[1]) nimmt Restvalenzen an *Kohlenstoff*

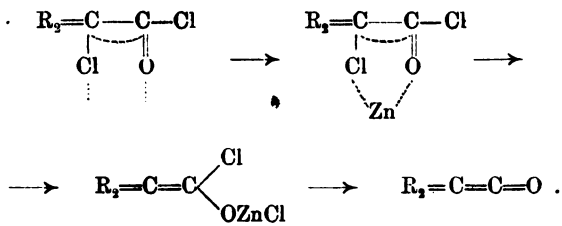
50 $CH_3—Cl$ ..... 51 $Ph—Cl$ .... 52 $>C—Cl$ [2])

[1]) Referat in Henrich, Theorien d. org. Chem., S. 56 (Braunschweig 1918) u. Staudinger, Ketene, S. 14.

[2]) Bezüglich der „freien" Valenzreste vgl. S. 17, Anm. 4.

Digitized by Google

und Chlor an nach Formel 52; dabei wird aber sicher der Valenzrest am Chlor überwiegen[1]); das reaktionsfähige Triphenylmethylchlorid, in dem die Kohlenstoffrestvalenz abnorm klein ist, zeigt, daß die *Chlor*valenz das primär Wirksame ist; daß sich durch Konjugation ungesättigter Gruppen diese Verhältnisse im Sinne der Finkelsteinschen Formulierung der Ketenbildung aus Halogensäurechloriden verschieben können, soll natürlich nicht bestritten werden. Für eine primäre Wirkung der *Halogen*valenz sprechen auch zahlreiche Angaben[2]) über die Leichtigkeit der Ketenbildung. Für diese gibt Finkelstein die Formulierung



Da nun die Restvalenz (Streuung der Valenzlinien) des Bromatomes die des Chloratomes überwiegt, wie sich unter anderem aus der vielfach beobachteten größeren Reaktionsfähigkeit organischer Bromide den Chloriden gegenüber ergibt, so ist verständlich, daß Bromacetylbromid und Bromacetylchlorid Keten liefern, während aus Chloracetylbromid oder -chlorid keines erhalten werden konnte. Auch die Abhängigkeit von der Substitution ist einleuchtend. Die Reaktionsfähigkeit nimmt vom Diphenylchloressigsäurechlorid[3]) über Phenylmethylchloressigsäurechlorid zum Chloressigsäurechlorid ab: Je

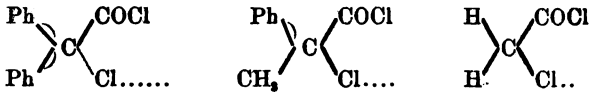
---

[1]) Es reiht sich dieser Fall dann den S. 19 diskutierten Verhältnissen ein.

[2]) Staudinger, Die Ketene, S. 9ff.

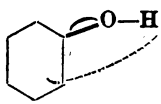
[3]) Die Valenzbeanspruchungsverhältnisse des Fluorenrestes sind noch unklar, das von Staudinger hier mitangeführte entsprechende Chlorid daher nicht mitdiskutiert.

Digitized by Google



stärker das α-Kohlenstoffatom durch Aryl beansprucht wird, desto weniger kann es Valenz vom Chlor absättigen, desto stärker ungesättigt wird dieses. Auf zahlreiche weitere Anwendungen solcher Überlegungen, für die in der erwähnten Monographie mannigfaches Versuchsmaterial sich findet, sei hier nicht weiter eingegangen.

Auch typische Unterschiede von Alkoholen und Phenolen sind auf solche Verhältnisse zurückzuführen, was ich an zwei Beispielen zeigen möchte. Da Aryl die Valenz des mit ihm in den Phenolen direkt verbundenen Sauerstoffatoms stärker beansprucht als das Alphyl in den entsprechenden Alkoholen, ist eine lockerere Bindung des Hydroxylwasserstoffes in jenen zu erwarten, die die Bildung des Ions begünstigt, wozu noch die Zersplitterung des Valenzfeldes nach der Restvalenz des aromatischen Kernes kommt (vgl. oben beim Benzylnatrium): Phenole sind sauer, Alkohole nicht (bzw. minimal). Die



und R—O—H

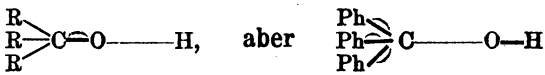
Veresterung von Alkoholen durch Säuren führt nach H. Goldschmidt[1]) über ein Ion R—O—H, das sich

natürlich umso leichter bilden wird, je weniger die Valenz des Sauerstoffatoms schon beansprucht ist. Da das aber in den Phenolen gerade viel mehr der Fall, werden diese durch organische Säuren in Gegenwart von Salzsäure schwer oder gar nicht in Acylderivate überführbar sein, was bekanntlich den Tatsachen entspricht. Es ist interessant, daß der Parallelismus bei dieser Reaktion noch weitergeht; wie das aus den Tabellen I bis

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 728 (1908); **70**, 627 (1910).

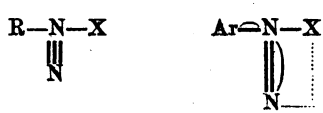
Digitized by Google

III ersichtlich ist, nähert sich das einfachste tertiäre Alkyl von den untersuchten noch am weitesten den aromatischen Radikalen, wenn auch noch in erheblichem Abstand. Das *kann* auf die *Mit*wirkung sterischer Verhältnisse zurückzuführen sein, es ist bei der Zurückführung auf Valenzbeanspruchung aber doch außerordentlich beachtenswert, daß ganz im Sinne der eben gemachten Ausführung tertiäre Alkohole besonders langsam von Säuren esterifiziert werden, was bekanntlich geradezu als Erkennungsmerkmal solcher vorgeschlagen worden ist. Bei bestimmten tertiären Alkoholen können nun noch völlig neue Verhältnisse eintreten: Triphenylcarbinol z. B. ist eher basisch als sauer, beim Tri-p-anisylcarbinol[1]) ist das weit ausgeprägter der Fall; auch dies ergibt sich aber aus unseren Überlegungen: Wird nämlich das tertiäre Kohlenstoffatom besonders stark beansprucht, so wird die Bindung des Hydroxyl*sauer*stoffes lockerer, die des Hydroxyl*wasser*stoffes an Sauerstoff entsprechend fester, so daß die sauren Eigenschaften verschwinden, durch eine Ionisierungsmöglichkeit der Hydroxylgruppe sogar basische auftreten. Die starke Beanspruchung



durch den Anisylrest wurde schon oben erwähnt, sie bedingt die stärker basischen Eigenschaften des Trianisylcarbinols.

Auch die Möglichkeit, aromatische Diazoniumverbindungen zu isolieren, während keine aliphatischen erhalten werden können, findet in den Valenzbeanspruchungsverhältnissen eine Erklärung. In den (gewissermaßen normalen) aliphatischen Diazoniumsalzen wäre, der bis-



[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 35, 3021 (1902).

Digitized by Google

herigen Formulierung gemäß, die N≡N-Dreifachbindung des Stickstoffmoleküls bereits vorhanden, so daß sich dieses natürlich besonders leicht abspalten kann. Wird aber durch aromatische Radikale die Valenz des ersten Stickstoffatoms stark beansprucht, so bleibt diesem zur Bindung des zweiten nur weniger Valenz zur Verfügung; daher wird die Abspaltung des Stickstoffmoleküls mit seiner N≡N-Dreifachbindung, der eine größere Verschiebung der Valenzlinien vorangehen müßte als in den aliphatischen Derivaten, entsprechend schwieriger erfolgen, das heißt aber, aromatische Diazoniumverbindungen müssen noch unter Bedingungen beständig sein, unter denen aliphatische nicht mehr erhältlich sind. Das zweite Stickstoffatom, wie eben erörtert, nicht mit aller ihm verfügbaren Valenz an das erste gebunden, wird Linien dem Halogenatom zusenden, das seine demnach nach *beiden* Stickstoffatomen[1]) zersplittert, wodurch es befähigt wird, als Ion aufzutreten. Spezielle Ansichten zur Erklärung der elektrolytischen Dissoziation von Diazoniumsalzen werden also völlig unnötig. Auch für die Stärke der verschiedenen Diazoniumbasen wird aus der neuen Auffassung ein Bild gewonnen. Durch eine steigende Beanspruchung des ersten Stickstoffatoms von seiten des Aryls kann die Bindung der Hydroxylgruppe nur lockerer werden, oder es nimmt die Linienzahl vom zweiten Stickstoffatom her zu (wahrscheinlich tritt beides in bestimmtem Verhältnis zugleich ein), in beiden Fällen wird Hydroxyl stärker ionisiert, die Base als solche somit stärker. Auch für die Verhältnisse beim Übergang in Syn- und Antidiazoverbindungen und ihre Abhängigkeit von der Art der Aryle[2]) bietet die besprochene Ansicht manche Vorteile. Es scheint mir kein Zufall, daß gerade

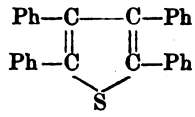
[1]) Die teilweise Absättigung nach dem Valenzrest des aromatischen Kernes, in obiger Formel weggelassen, ist wahrscheinlich und trägt zu einer Verstärkung der Ionisierbarkeit bei.

[2]) Lit. dafür s. Hantzsch, die Diazoverbindungen. Sammlung chem.-techn. Vorträge, VIII (1902).

Digitized by Google

in der *Anisyl*reihe alle drei Formen isolierbar, relativ beständig waren. Auch die große Stärke des Anisol- und Pseudocumoldiazoniumhydrates gegenüber der des einfachen Diazoniumhydrates[1]) entsprechen obiger Auseinandersetzung (die des p-Bromdiazoniumhydrates stimmt freilich mit dem allerdings nicht streng vergleichbaren Resultat der Tabelle II nicht überein). Doch möchte ich ohne weiteres experimentelles Material von einer näheren Ausführung absehen. Zur Untersuchung der Verhältnisse bei stereoisomeren Stickstoffverbindungen erscheint mir auch besonders interessant, ob die von Hantzsch[2]) aufgestellte Reihe der Radikale, die die Synkonfiguration von Ketoximen begünstigen, mit der Reihe zunehmender Valenzbeanspruchung im Zusammenhang steht. Auch für die Bindungsverhältnisse innerhalb aromatischer Ringe[3]), besonders kondensierter und heterocyclischer, verspricht die Beachtung des wechselnden Valenzanspruchs weitere Aufschlüsse zu geben, wofür bereits einige Beobachtungen vorliegen.

Ganz kurz möchte ich hier noch auf das Thionessal (Tetraphenyltiophen) hinweisen. Da die Kohlenstoffatome



des Thiophenringes in ihm stark beansprucht sind, war eine relativ lockere Bindung des Schwefels möglicherweise zu erwarten. Durch Einwirkung von Hydroxyl-

[1]) Lit. dafür s. Hantzsch, die Diazoverbindungen. Sammlung chem.-techn. Vorträge, VIII (1902).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 25, 2164 (1892). Mit einigen Ergänzungen angeführt in Meyer, Analyse, S. 910.

[3]) Ob positive Kentnisse uns bereits zur Aufstellung derartig spezieller Formulierungen berechtigen, wie sie Gebhard [Journ. prakt. Chem. 84, 561 (1911)] aufgestellt und Brieger und Schulemann [Journ. prakt. Chem. 89, 97 (1914)] verwenden, erscheint mir zweifelhaft.

Digitized by Google

amin unter verschiedenen Bedingungen konnte aber keinerlei Spaltung erreicht werden. Eine *einzelne Bindung* S—C wird anscheinend nicht wesentlich geschwächt, die besonderen Bindungsverhältnisse kommen dagegen in einem merklich ungesättigten Charakter des Schwefelatoms zum Ausdruck, das leicht Sauerstoff aufnimmt unter Bildung eines wohlcharakterisierten Sulfons[1]), sowie unter milden Bedingungen schon unter Wasserstoffaufnahme (offenbar primär am Schwefel) in Schwefelwasserstoff und Tetraphenylbutan übergeht.[2])

Da die Atome oder Atomgruppen an einer Äthylenbindung große Übereinstimmung im Verhalten mit den entsprechend aromatisch gebundenen zeigen (Halogen gewöhnlich wenig reaktionsfähig, Hydroxylderivate, soweit bekannt, [Enole] typischer Phenolcharakter, Diazoverbindungen allerdings unbekannt), wäre es von besonderem Interesse gewesen, ein Benzoxazol mit ungesättigter Seitenkette zu untersuchen. Der experimentellen Schwierigkeiten wegen konnte ich vorläufig nur eine eben zum Versuch ausreichende Menge Styrylbenzoxazol erhalten, das nicht einmal völlig analysenrein war; das Resultat des Aufspaltungsversuches (s. Tabelle I) ist die scheinbare Einreihung des Styryls in die *aliphatischen* Radikale. Das kann aber damit zusammenhängen, daß die Doppelbindung des Styrylrestes unter den Versuchsbedingungen Salzsäure anlagert, so daß die Geschwindigkeit der Aufspaltung des *gesättigten* Benzoxazolderivates zur Beobachtung gelangt wäre, was ich der geringen Materialmenge wegen noch nicht feststellen konnte. Es wäre daher verfrüht, irgend welche Schlüsse aus diesem Versuch zu ziehen.

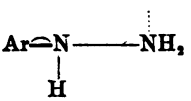
Über die Größe der Valenzbeanspruchung anderer Radikale als der bisher besprochenen lagen in der Literatur nur kurze Angaben über die Wirkung von Chlor,

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 48, 1611 (1915).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 541/42 (1903).

Digitized by Google

Rhodan, Brom, Jod vor[1]), die vorläufig schwer mit der Reihe der von mir untersuchten Radikale zu vergleichen sind. Einen Anhaltspunkt könnte allenfalls die Beobachtung von Mc. Coy[2]) geben, nach der 2-Chlorbenzoxazol schon bei 0° sich rasch mit konzentrierter Salzsäure umsetzt; da hierbei aber Benzoxazolon entsteht, nicht wie sonst ein Acylaminophenol, so erscheint höchst fraglich, ob wirklich daraus geschlossen werden darf, daß Chlor die Valenz des Benzoxazolkohlenstoffatomes weniger beansprucht als Methyl. Gerade nach der Niederschrift dieser Arbeit erscheint nun die Veröffentlichung von Franzen[3]), in der eine große Reihe von substituierten Phenylradikalen in ihrem Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit der entsprechenden Hydrazine untersucht ist. Die Deutung der Verhältnisse liegt nach obigen Auseinandersetzungen nahe genug: Je stärker die Aryle



die Valenz des ersten Stickstoffatomes beanspruchen, desto ungesättigter wird das zweite sein, um so größer daher die Geschwindigkeit der Wasserstoffanlagerung. Das reiche Versuchsmaterial läßt also viele Radikale auf ihre Valenzbeanspruchung hin vergleichen, wodurch auch eine große Förderung des Benzolproblems zu erhoffen ist. Es sei noch erwähnt, daß die Resultate genannten Autors am Phenyl-, p-Chlorphenyl- und p-Tolylhydrazin durchaus denen entsprechen, die nach dem Verhalten der betreffenden Benzoxazolderivate zu erwarten sind; die bei substituierten Benzylchloriden gemachten Beobachtungen stimmen gleichfalls mit den von mir auseinandergesetzten Überlegungen überein.

---

[1]) Journ. prakt. Chem. 89, 114 (1914).

[2]) Amer. chem. Journ. 21, 111 (1899).

[3]) Journ. prakt. Chem. 97, 61 (1918); während der Drucklegung weiter erschienen: ebenda 97, 336 (1918); 98, 67 (1918).

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Dihydrokollidindicarbonsäureäthylester und Hydroxylaminchlorhydrat.

Als 1 Mol des Esters mit 2 Molen salzsaurem Hydroxylamin und der zur Lösung des letzteren in der Hitze gerade ausreichenden Menge von absolutem Methylalkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt wurden, war nach kurzer Zeit alles in Lösung gegangen, und es begann die Abscheidung eines weißen krystallinischen Niederschlags, der sich nach 2stündigem Sieden nicht nennenswert mehr vermehrte und nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Methylalkohol als reines Ammoniumchlorid sich erwies. (Chlorbestimmung, Ammoniaknachweis mit Nesslers Reagens und Erhitzen mit Lauge, Abwesenheit von Hydroxylamin mit alkalischer Cuprilösung festgestellt.) Das methylalkoholische Filtrat, in dem sich kein unveränderter Ester mehr nachweisen ließ, gab bei allmählichem vorsichtigem Zusatz von Wasser, im ganzen nicht mehr als das dreifache Volumen der Lösung, eine starke Trübung, die bald krystallinisch wurde; Absaugen und Waschen mit 20prozentigem Alkohol. Von gelegentlich beigemischtem Ausgangsmaterial, das beim Variieren der Versuchsbedingungen anfangs beobachtet wurde, unterscheidet sich das Reaktionsprodukt sofort durch seine ganz geringe Löslichkeit in siedendem Benzol, das den Dihydrokollidindicarbonsäureester leicht aufnimmt. Aus der wäßrig-methylalkoholischen Mutterlauge des neuen Stoffes fällt Natriumacetatlösung eine ölige Flüssigkeit, die leicht als Kollidindicarbonsäurediäthylester erkannt werden konnte durch Aufnehmen in Alkohol, aus dem durch alkoholische Pikrinsäure schon in der Kälte das außerordentlich gut krystallisierende Pikrat[1]) vom Schmelzp. 164° gefällt wird. Dieses eignet sich vorzüglich zur raschen Identifizierung

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1562 (1911).

Digitized by Google

selbst kleinster Mengen des Esters. Durch geringe Verunreinigungen wird aber die Krystallisations*geschwindigkeit* sehr stark herabgesetzt, so daß in solchem Falle Impfen, mindestens aber sehr langes Stehen erforderlich ist. Aus diesem Grunde ist auch die Überführung in das Pikrat zu quantitativen Bestimmungen nicht geeignet.

Von den zahlreichen Modifikationen der Versuchsanordnung, die zur Gewinnung größerer Mengen des krystallinischen Reaktionsproduktes ausgeführt wurden, gab zwar die eben beschriebene erste die beste *Ausbeute*, aber die so erhaltenen Produkte bleiben hartnäckig durch Begleitstoffe verunreinigt, die den Schmelzpunkt stark herabsetzen und sogar veranlassen, daß er bei häufig wiederholten Umkristallisationen allmählich deutlich *sinkt*, d. h. eine Zersetzung der Substanz begünstigen. Etwas besser wurde dies, als ich die ursprüngliche Reaktionsflüssigkeit direkt nach dem 2stündigen Erhitzen in flachen Schalen im Vakuumexsiccator über konzentrierter Schwefelsäure und Calciumoxyd verdunsten ließ, den Kollidindicarbonsäureester mit verdünnter Säure aufnahm und den Rückstand von — unter diesen Umständen in sehr geringer Menge vorhandenen — harzigen Begleitstoffen mit Äther befreite. Als geeignetste Aufarbeitungsmethode wurde schließlich folgende beibehalten:

Zur siedenden Lösung des Hydroxylaminchlorhydrats in absolutem Alkohol wurde der Dihydrokollidindicarbonsäureester gegeben (gewöhnlich wurden 5,34 g Ester, 2,8 g Chlorhydrat und 56 ccm absoluter Alkohol verwendet), der rasch gelöst wird; allmählich scheidet sich dann das Ammoniumchlorid ab, und nach 2—$2^1/_2$ stündigem Sieden ist die Reaktion im wesentlichen beendet. (Unveränderter Ester konnte dann nie mehr isoliert werden, *etwas* längeres Erhitzen, 4—5 Stunden, erhöht die Ausbeute am krystallisierten Reaktionsprodukt um ein Geringes, bei andauernd fortgesetztem Sieden vermehren sich die harzigen Zersetzungsprodukte stark, so daß bei einem 24stündigen Versuch aus der alkoholischen Lösung

Digitized by Google

mit Wasser überhaupt keine Krystalle mehr gefällt werden konnten.) In flachen Porzellanschalen wurde dann die Masse, unbekümmert um den gebildeten Niederschlag, unter fortwährendem Rühren möglichst rasch auf dem Wasserbad eingedampft und noch warm in den Vakuumexiccator gebracht, wodurch Reste von freier Salzsäure ziemlich rasch entfernt werden. Nach dem Stehen über Nacht wurde die rotbraune, zähe, von farblosen Krystallen durchsetzte Masse mit stark verdünnter ($^1/_2$—1 normaler) Säure behandelt, wobei der gebildete Kollidindicarbonsäureester, Ammoniumsalz und unverändertes Hydroxylamin aufgenommen werden, die in einzelnen Teilen der Lösung bestimmt wurden: Der Ester wird aus der sauren Flüssigkeit durch Natronlauge abgeschieden, in Äther aufgenommen, die Lösung mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand gewogen. Da dieser mit alkoholischer Pikrinsäure in geringem Überschuß bei mehrtägigem Stehen etwa 90 Proz. der Theorie an reinem Pikrat lieferte, kann er nach dem oben Gesagten als praktisch reiner Collidindicarbonsäureester angesehen werden. Die Ammoniumbestimmung wurde nach Zusatz von Kupfersulfat zur Zerstörung des Hydroxylamins[1]) in üblicher Weise ausgeführt, für dieses selbst konnte ich keine hier zuverlässige Bestimmungsmethode[2]) finden. Bei der Behandlung mit Säure hinterbleibt dann ein krystallinischer, hellorangebräunlicher Rückstand, aus dem Äther eine geringe Menge von Harz entfernt. Die dann fast weiße Substanz läßt sich aus

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **45**, 527 (1906).

[2])Am ehesten kommt die Bestimmung nach Jones und Carpenter [Zeitschr. f. analyt. Chem. **46**, 797 (1907)] in Frage. Organische Begleitstoffe werden allerdings zum Teil mit dem Kupferoxydul mitgerissen und hindern so dessen titrimetrische Bestimmung, dann aber wurde auch eine derartige Verlangsamung der Kupfersalzreduktion gegenüber reiner Hydroxylaminsalzlösung beobachtet, daß keine zuverlässigen Werte zu erhoffen waren, da bei sehr lange fortgesetztem Sieden wieder die Wahrscheinlichkeit der teilweisen Reduktion durch organische Substanz wuchs.

Digitized by Google

Alkohol umkrystallisiert (1 g auf 5—6 ccm) in schneeweißen glänzenden Krystallen erhalten und schmilzt dann bei 156°. Sie ist identisch mit dem von Rabe[1]) beschriebenen 4-Äthylidenbis-3-methyl-5-isoxazolon (Formel 2), wie durch die Löslichkeitsverhältnisse, Schmelzpunkt einer Mischprobe und die Analysen der auf beiden Wegen erhaltenen Substanzen bewiesen wird.

Die von vornherein nicht sehr wahrscheinliche Möglichkeit, daß das Isoxazolon aus dem Kollidindicarbonsäureester gebildet würde, konnte mit Sicherheit ausgeschlossen werden. 20 Millimol des Esters mit 40 MM salzsaurem Hydroxylamin in 56 ccm absolutem Alkohol 2 Stunden zum Sieden erhitzt, gaben nämlich bei der oben beschriebenen Aufarbeitung keinerlei säureunlöslichen Rückstand (eventuelles Isoxazolon), zeigten sich vielmehr völlig unverändert. Das Isoxazolon umgekehrt als Vorprodukt der Kollidindicarbonsäureesterbildung aufzufassen, erscheint noch viel weniger plausibel, auch spricht dagegen das Resultat eines schon erwähnten Versuches von 24stündiger Dauer, bei dem zwar kein Isoxazolon mehr isolierbar war, der Collidindicarbonsäureester aber nicht in höherer Ausbeute erhalten wurde.

Die beobachteten Stoffe stellen somit vielmehr das Resultat zweier *nebeinander* verlaufender Reaktionen dar, deren Geschwindigkeit unter den eingehaltenen Bedingungen von ungefähr derselben Größenordung ist. In den nicht isolierten Begleitstoffen deutet sich aber noch mindestens eine dritte Art der Reaktion an, die zu Dimethylcyclohexenon oder seinen Kondensationsprodukten führt (s. oben), was sich qualitativ durch die harzigen Beimengungen und einen deutlichen terpenartigen Geruch äußert, der namentlich bei den Versuchen mit Isopropyl-, Benzyl- und Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester hervortritt. Auch quantitativ kommt das zur Geltung. Bei einem Versuch, bei dem, abweichend von

[1]) Diese Annalen 332, 20 (1904).

Digitized by Google

den meisten übrigen, 20 MM. des Dihydrokollidindicarbonsäureesters mit *20* MM. Hydroxylaminchlorhydrat behandelt wurden, fanden sich im Reaktionsprodukt 5,3 MM. (= 26,5 Proz. der Theorie) Isoxazolon und 8,4 MM. = 42 Proz . der Theorie) Kollidindicarbonsäureester vor[1]), so daß man auf die Gegenwart von 31,5 Proz. unveränderten Ausgangsmaterials hätte rechnen müssen, das wäre aber 1,68 g oder reichlich das 20fache einer Menge, die nach besonderem Versuch bei der verwendeten Aufarbeitungsmethode unmöglich hätte übersehen werden können. Diese Menge ist also ganz oder allergrößten Teils zu Nebenreaktionen aufgebraucht worden. Daß diese gleichfalls unter Sprengung des Hydropyridinringes verlaufen, wird durch die Bestimmung des gebildeten Ammoniumsalzes bewiesen, die bei allen Versuchen die quantitative Bildung desselben ergab.[2]) Wird die Menge Hydroxylaminsalz, wie das gewöhnlich der Fall war verdoppelt, so erhöht sich die Ausbeute an Kollidindicarbonsäureester kaum (etwa 43 Proz. d. Th. war das Maximum), die an Isoxazolon beträgt etwa 35 Proz. (bei einem einzelnen Versuch einmal 44 Proz. eines allerdings wenig reinen Produkts vom Schmelzp. 116°!). Von dem großen Überschuß an Hydroxylamin, der danach unverbraucht sein müßte, wurde immer nur $^1/_3$—$^1/_4$ gefunden, so daß es offenbar zum Teil in die Nebenprodukte mit eingeht. Versuche, diese zu isolieren (u. a. durch Benzoylierung der alkalischen Lösungen), verliefen ohne günstige Resultate. Immer aber entsprach die Menge des gebildeten Ammoniumsalzes der erwarteten, die Ring*spaltung* muß als einheitliche Primärreaktion aufgefaßt werden.

---

[1]) Dafür müssen 5,3 . 2 + 1 . 8,4 MM Hydroxylamin, zusammen also 19 MM verbraucht worden sein; statt des 1 MM wurden 0,6 zurückgefunden (vgl. das oben über die Genauigkeit der Bestimmung Gesagte).

[2]) Merkwürdigerweise wurde nicht selten eine kleine Menge (bis zu 6 Proz.) *über* die theoretisch mögliche an Ammoniak gefunden.

Digitized by Google

Der Annahme des Äthylidenbisacetessigesters als Primärproduktes entsprechend mußte sich aus diesem und salzsaurem Hydroxylamin Kollidindicarbonsäureester neben dem Isoxazolon bilden. Die diesbezüglichen Versuche ergaben:

a) 5,73 g (= 20 MM.) des nach Rabe (a. a. O.) dargestellten Esters wurden mit 2,8 g (= 40 MM.) Hydroxylaminchlorhydrat und 56 ccm absolutem Alkohol 2 Stunden zum Sieden erhitzt und wie üblich aufgearbeitet. Dabei wurden 0,30 g = 5,6 Proz. d. Th. an Kollidindicarbonsäureester (durch Pikrat identifiziert, Mischprobe) aus der sauren Lösung erhalten. Bei dem Isoxazolon verblieb soviel zähes, braunes Harz, daß ein Absaugen und Wägen nicht möglich war; bei mehrfachem Umkrystallisieren wurde ziemlich reines Isoxazolon isoliert.

b) 11,6 g des Esters gaben unter den Rabeschen Versuchsbedingungen (Verdunsten im Vakuumexsiccator bei *gewöhnlicher* Temperatur, *wäßrig*-alkoholische Lösung) 3,8 g = 42 Proz. d. Th. schön weißes Isoxazolon, nur von minimalen Spuren Harz verunreinigt, und nur 0,07 g einer Flüssigkeit, *maximal also 0,65 Proz. d. Th.*, aus der sich gerade eine zur Schmelzpunktsbestimmung hinreichende Menge von Kollidindicarbonsäureesterpikrat gewinnen ließ. Rabe selbst hat 46,3 Proz. d. Th. am Isoxazolon isoliert, das heißt, auch hierbei treten Nebenprodukte in nennenswerter Menge auf. Der Beschreibung des

4-Äthylidenbis-3-methyl-5-isoxazolons

ist wenig hinzuzusetzen. In Aceton ist der Stoff reichlich, in Benzol auch in Siedehitze nur minimal löslich. Die sauren Eigenschaften sind merklich stärker ausgeprägt als die basischen; in *verdünnten* Säuren unlöslich, löst es sich nicht nur leicht in verdünnten Alkalien, sondern auch in Natriumcarbonat oder sogar überschüssigem Natriumacetat. Eine wäßrig alkoholische Lösung wirkt deutlich sauer auf Methylrot. Da bei der von Rabe veröffentlichten Analyse eine Reihe von Ver-

Digitized by Google

wechslungen untergelaufen sein muß[1]), folgen hier die Analysenresultate für ein nach ihm aus Äthylidenbisacetessigester erhaltenes Produkt (a) neben denen eines bei der Aufspaltung des Dihydrokollidindicarbonsäureesters isolierten Präparates (b):

a) 0,2623 g gaben 0,5136 CO_2 und 0,1321 H_2O.
0,1281 g „ 13,6 ccm Stickgas bei 19° u. 746 mm Druck.
b) 0,2805 g gaben 0,5456 CO_2 und 0,1361 H_2O.
0,1484 g „ 16,2 ccm Stickgas bei 17° u. 767 mm Druck.
0,2263 g „ 24,6 „ „ „ 18° „ 740 „ „

Ber. für $C_{10}H_{13}O_4N_2$		Gef.		Ber. für $C_{14}H_{27}O_6N_2$
C 53,55	53,39		53,04	50,42
H 5,40	5,63		5,43	8,16
N 12,50	a) 12,18	b) 12,63	12,42	12,64

NB. Die Kohlenstoffbestimmung gibt brauchbare Werte nur, wenn die Substanz mit Kupferoxyd gemischt im langen Ofen verbrannt wird.

Die eben mitangeführte Bruttoformel ist die des 2,4,6-Trimethyl-2,6-dihydroxylaminopiperidin-3,5-dicarbonsäureäthylesters; für diesen war das Isoxazolon bei seiner ersten Isolierung gehalten worden. Nachdem nämlich zahlreiche Versuche gezeigt haben[2]), daß α,β-ungesättigte Säuren und ihre Ester Hydroxylamin an die Doppelbindung anlagern, wäre nicht ausgeschlossen, daß diese Reaktion auch den ersten Schritt zur Bildung des beobachteten Isoxazolons bildete. Freies Hydroxylamin wirkt aber nicht auf Dihydrokollidindicarbonsäureester ein (der 2,4,6-Trimethyl-2,6-dihydroxylaminopiperidin-3,5 dicarbonsäureester würde weiterer Spaltung wohl auch nicht leicht unterliegen). Bei der Ausführung des eben

---

[1]) Es heißt dort:
„0,2495 g gaben 18,05 ccm Stickgas bei 20° u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{12}O_4N_2$	Gef.
N	13,38	13,56“

Tatsächlich berechnen sich für das Isoxazolon 12,50 Proz. N und aus den Rabeschen Analysenzahlen als gefunden 8,36 Proz. N!

[2]) Lit. s. Meyer, Analyse usw. 955.

Digitized by Google

erwähnten Versuchs wurde zu einer methylalkoholischen Lösung des Chlorhydrates die äquivalente Menge Natriummethylat gegeben, in die vom Kochsalz abfiltrierte Lösung der Ester gebracht und zum Sieden erhitzt, nach 10 Stunden war alles noch unverändert, es wurden dann 2 Tropfen Salzsäure zugegeben (eventueller Katalyse durch das Chlorhydrat halber) und nun weiter erhitzt. Als schließlich völlige Zersetzung des Hydroxylamins eingetreten war, konnte der angewandte Ester immer noch durch Wasserzusatz unverändert gefällt werden.

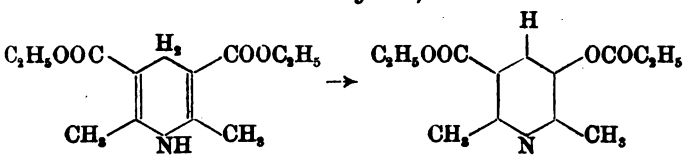
Da sich nach Hantzsch[1]) aus Dihydrokollidindicarbonsäureester in sehr komplizierter Reaktion durch Salzsäure (in äthrischer Lösung) teilweise Kollidindicarbonsäureester bildet, sollte noch festgestellt werden, wie weit diese Bildungsweise unter den von mir eingehaltenen Bedingungen eine Rolle spielen konnte. Während nämlich Hydroxylaminchlorhydrat sowie das bei meinen Versuchen entstehende Ammoniumchlorid neutral sind, wird aus Kollidindicarbonsäureesterchlorhydrat in wäßrig-alkoholischer Lösung praktisch vollständig hydrolytisch Salzsäure abgespalten, das Isoxazolon reagiert auch deutlich sauer gegen Methylrot und so wurden die Reaktionsflüssigkeiten auch immer sauer gefunden. Eine genaue Titration der Azidität in diesem komplizierten Gemisch ist natürlich nicht möglich, die bis zum Umschlag des Methylrots in Gelb verbrauchte Laugenmenge zeigte einen scheinbaren Säuregehalt von maximal 1 Mol pro Liter Reaktionsgemisch an, der natürlich wesentlich höher ist, als der jeweils vorhandene wirkliche Gehalt an Wasserstoffion, so daß das Resultat folgenden Versuches jedenfalls den Einfluß der bei meinen Versuchen frei werdenden Säure noch etwas übertreibt. Wurde Dihydrokollidindicarbonsäureester (5,34 g) mit normaler alkoholischer Salzsäure (56 ccm) 2 Stunden zum Sieden erhitzt und das Gemisch dann wie beschrieben aufgearbeitet, so waren 66 Proz. an unverändertem Ester zurückzuerhalten,

[1]) Diese Annalen 215, 37 (1882).

Digitized by Google

Isoxazolon natürlich keines entstanden und aus der sauren Lösung, die nur 7 Proz. d. Th. an Ammoniumsalz enthielt, waren bei der üblichen Isolierung neben basischen Substanzen, die kein Pikrat gaben, 0,63 g eines noch nicht reinen Kollidindicarbonsäureesterpikrates zu erhalten, das also auf eine Maximalausbeute von 6,4 Proz. an Kollidindicarbonsäureester schließen läßt, der durch die Wirkung der Säure allein entstünde. .

Dihydrolutidindicarbonsäureester und Hydroxylaminchlorhydrat,



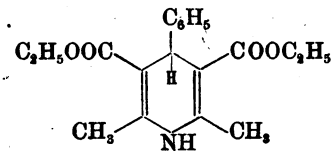
2,53 g (10 MM.) des Esters wurden mit 1,4 g (20 MM.) Chlorhydrat in 10 ccm Methylalkohol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt; die schon nach 1 Stunde einsetzende Rotfärbung zeigt die reichliche Bildung von Nebenprodukten an. Als nach einigen Stunden kein unveränderter Ester mehr vorhanden war, wurde erkalten lassen, vom ausgeschiedenen Ammoniumchlorid abfiltriert, aus dem mit Wasser verdünnten Filtrat durch Natriumacetat der entstandene Lutidindicarbonsäureester gefällt, der in einer Menge von 0,52 g = 20 Proz. d. Th. erhalten wurde. Schmelzp. 72°. Zur Identitätsfeststellung diente der Vergleich der Eigenschaften eines nach H. Meyer und Tropsch[1]) dargestellten Präparates. Lutidindicarbonsäureäthylester bildet in ganz konzentrierter alkoholischer Lösung ein Pikrat vom Schmelzp. 118—119°, das erheblich leichter löslich ist als das des homologen Kollidinderivates. Zur Reinigung und Charakterisierung des Esters eignet sich die Umkrystallisation aus Petroläther (Siedep. 30—50°); bei Verwendung von 10 ccm desselben auf 1 g eines selbst ziemlich verunreinigten Rohesters

[1]) Monatsh. d. Chem. **35**, 208 (1914).

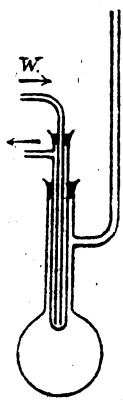
Digitized by Google

werden bei längerem Stehen sehr schöne Krystallnadeln erhalten. Eine salzsaure Lösung des Esters gibt mit Kaliumferrocyanid nach kurzer Zeit einen blaßgelben krystallinischen Niederschlag.

p-Phenyldihydrolutidindicarbonsäureester und Hydroxylaminchlorhydrat,



Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, daß nach 9stündigem Erhitzen des Reaktionsgemisches die Hauptmenge des Ausgangsmaterials, nach 70stündigem noch ein merklicher Teil desselben unverändert war, wurde schließlich folgendermaßen verfahren: 13,16 g des Esters (40 MM.) wurden mit 5,6 g (80 MM.) Hydroxylaminchlorhydrat und 116 ccm absolutem Alkohol unter Rückfluß zum Sieden erhitzt; nach etwa 20 Stunden hatte die Bildung des Ammoniumchloridniederschlags begonnen, nach 100stündigem Sieden[1]) wurde erkalten lassen und das Ammoniumchlorid abgesaugt, das in einer Menge von 1,4 g = 65,5 Proz. d. Th. erhalten[2]) wurde. Das Filtrat wurde zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbad eingedampft und der zähen dunkelbraunen Masse der gebildete Phenyllutidindicarbonsäureester durch *wiederholtes* Aus-



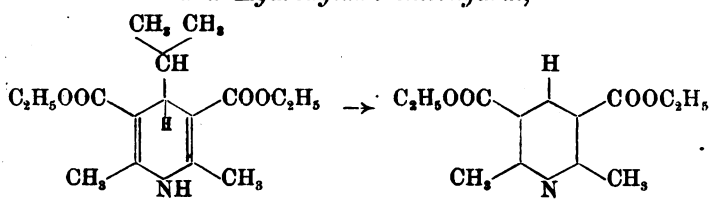
[1]) Bei diesem und zahlreichen folgenden Versuchen, wo mehrtägiges Erhitzen nötig wurde, hat sich die obenstehend skizzierte Anordnung der Rückflußkühlung (namentlich bei Lösungen, die freies Hydroxylamin enthalten) besonders bewährt, bei der der Korkverschluß der direkten Einwirkung der heißen Dämpfe entzogen ist.

[2]) Wie qualitative Prüfung (sowie auch die verzögerte Ausscheidung des Niederschlags) beweist, hält das komplizierte Reaktionsgemisch trotz der Verwendung von *absolutem* Alkohol noch merkliche Menge von Ammoniumchlorid in Lösung.

Digitized by Google

ziehen mit verdünnter Salzsäure entzogen; aus der sauren Lösung ist der Phenyllutidindicarbonsäureester durch Lauge zu fällen. Der säureunlösliche Rückstand ist in verdünnter Lauge praktisch völlig löslich, so daß die Isolierung des Pyridinderivates auch so erfolgen kann, daß das Reaktionsgemisch nach Entfernung des Alkohols mit Natronlauge und Äther behandelt wird; beim Verdampfen der ätherischen Lösung hinterbleibt ein langsam erstarrendes Öl, das nach dem Abpressen auf Ton schon ziemlich reinen Phenyllutidindicarbonsäureester darstellt. Aus der alkalischen Lösung konnten nur ölige Schmieren erhalten werden, Benzoylierung gab nur eine ganz kleine Menge eines hellgelben krystallinischen Stoffes vom Schmelzpunkt etwa 110°. Der Ester wurde in einer Ausbeute von 6,5 g = 49,5 Proz. d. Th. erhalten und durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Schmelzp. 66°. Alkoholische Lösungen des Esters geben mit kaltgesättigter alkoholischer Pikrinsäurelösung ein schönes Pikrat, das aus Alkohol umkrystallisiert den Schmelzp. 148—149° aufweist. Mit einen nach den Angaben der Literatur[1]) hergestellten Präparat des γ-Phenyllutidindicarbonsäureesters wurde das erhaltene Produkt durch Mischprobe der Substanzen selbst und der daraus erhaltenen Pikrate identifiziert.

Isopropyldihydrolutidindicarbonsäureester und Hydroxylaminchlorhydrat,



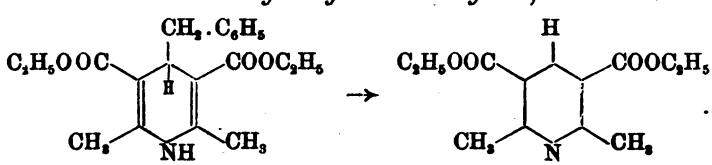
Auch diese Reaktion verläuft recht langsam, und es mußten daher 5,90 g des Esters (20 MM.) mit 2,8 g Chlorhydrat (40 MM.) und 56 ccm absolutem Alkohol 7—8 Tage

[1] Ber. d. d. chem. Ges. **16**, 1607 (1883).

Digitized by Google

im Sieden erhalten werden. Bei einem Versuch war zur Identifizierung des ausgeschiedenen Ammoniumchlorids der Niederschlag abgesaugt worden (60 Proz. d. Th. erhalten), gewöhnlich wurde unbekümmert um diesen durch Eindampfen auf dem Wasserbad der Alkohol verjagt; der Rückstand ist bis auf einen ganz kleinen braunen Rest in verdünnter Salzsäure löslich, ein starker terpenartiger Geruch zeigt aber doch die Bildung von Nebenprodukten an. Aus der sauren Lösung fällt Natronlauge einen Niederschlag (Rohprodukt vom Schmelzp. 66°), der einwandfrei als *Lutidindicarbonsäureester* nachgewiesen wurde. Er ist (1 g aus 10 ccm) aus Petroläther (Siedep. 30—50°) umzukrystallisieren, wobei nur eine Spur dunklerer Verunreinigungen auf dem Filter bleibt, hat dann den Schmelzpunkt 72°, der sich durch Beimengung einer nach Meyer und Tropsch (a. a. O.) erhaltenen Probe nicht ändert, und gibt ein Pikrat vom Schmelzp. 118—119°, das gleichfalls der Mischprobe mit dem Kontrollpräparat unterzogen wurde. Die Ausbeute an Lutidindicarbonsäureester betrug 3,30 g = 65,6 Proz. d. Th.

Benzyldihydrolutidindicarbonsäureester und Hydroxylaminchlorhydrat,



6,86 g des Esters[1]) (20 MM.) wurden mit 2,8 g des Chlorhydrats (40 MM.) und 56 ccm absolutem Alkohol 5 Tage im Sieden erhalten, der Alkohol dann durch Eindampfen auf dem Wasserbade entfernt, die zurückbleibende

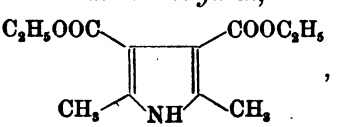
[1]) Zu seiner Darstellung nach Ber. d. d. chem. Ges. 21, 1783 (1888) muß der Phenylacetaldehyd unmittelbar vor seiner Verwendung zur Kondensation frisch im Vakuum destilliert werden, da schon geringe Mengen der Polymerisationsprodukte die Krystallisation des Benzyldihydrolutidindicarbonsäureesters völlig verhindern. Selbst Impfen mit reinem Material fruchtete ohne diese Vorsicht nichts mehr.

Digitized by Google

braune Masse mit verdünnter Salzsäure mehrmals ausgezogen. Dabei blieb eine nicht unerhebliche Menge zäher Harze zurück, die nicht weiter untersucht wurden. Beim Versetzen der sauren Lösung mit überschüssiger Natronlauge fällt ein Niederschlag aus, der roh bei 66—67° schmilzt und wieder als Lutidindicarbonsäureester identifiziert werden konnte, was durch die Umkrystallisation aus Petroläther, Schmelzpunkt, Pikrat und Mischprobe mit Vergleichspräparaten des Esters und seines Pikrates geschah. Die Ausbeute betrug 1,90 g = 38 Proz. d. Th.

Ich hatte gehofft, bei diesem Beispiel feststellen zu können, in Form welcher Verbindung die Abspaltung der γ-Seitenkette geschah. Möglicherweise deuten die reichlich erhaltenen Harze auf eine ursprüngliche Bildung von Benzylalkohol hin, der ja bekanntlich von Mineralsäuren leicht verharzt wird. Aus dem alkalischen Filtrat vom gefällten Lutidindicarbonsäureester sind mit Äther basische oder neutrale Stoffe nicht zu extrahieren, nach dem Ansäuern geht in den Äther eine Substanz über, die nach dem Trocknen der Lösung mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Lösungsmittels als zähes Öl in einer Menge von 1,90 g erhalten und bei längerem Stehen fest wurde, bisher aber noch nicht identifiziert werden konnte.

2,5-Dimethylpyrrol-3,4-dicarbonsäureester und Hydroxylaminchlorhydrat,



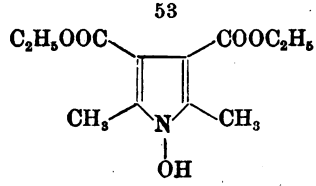
reagieren unter den bei obigen Versuchen eingehaltenen Bedingungen *nicht* unter Bildung des von Knorr[1]) beschriebenen 1-(N-) Oxydimethylpyrroldicarbonsäureesters der Formel 53. Als nämlich 2,39 g (10 MM.) des erst-

[1]) Diese Annalen **236**, 296 (1886). — Siehe auch Blaise, Compt. rend. **158**, 1686 (1914).

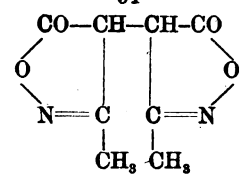
Digitized by Google

genannten Esters mit 1,4 g des Chlorhydrats und 28 ccm absolutem Alkohol 12 Tage lang im Sieden erhalten wurden, schied sich kein Ammoniumchlorid ab (auch in der Lösung waren höchstens Spuren von Ammoniak nachzuweisen), und nach dem Eindampfen zur Trockne und zweimaligem Behandeln mit verdünntem Ammoniak wurden 2,00 g (= 84 Proz.) wiedergefunden; aus der ammoniakalischen Lösung fiel beim Ansäuern ein ganz schwach rötlicher Niederschlag aus, der, in einer Menge von 0,10 g erhalten, bei 213° unter Zersetzung schmolz und daher weder die N-Oxyverbindung vom Schmelzp. 98—100° (Formel 53) noch das nach Analogie der Versuche mit

53



54



Dihydrokollidincarbonsäureester allenfalls zu erwartende Isoxazolon des Diacetbernsteinsäureesters[1]) (Formel 54), das bei 190° verpufft, sein konnte. Von einer näheren Untersuchung der Substanz wurde Abstand genommen.

Oxydationsversuche mit Dihydrokollidindicarbonsäureester zeigen, wie schon im ersten Abschnitt erwähnt, ein auffallend differentes Verhalten der zur Verwendung gelangenden Agentien. Hier seien Versuche angeführt mit

Chromsäure: Zur lauwarmen Lösung des Hydroesters in Eisessig wurde die mit ungefähr dem 3fachen Volumen an Eisessig gemischte Lösung der berechneten Menge von Chromsäureanhydrid im gleichen Gewicht Wasser zugesetzt, wobei sich das Gemisch sofort stark erwärmt und grün färbt. Nach mehrstündigem Stehen fällt Wasserzusatz kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr, und durch Ausäthern des mit überschüssiger Lauge

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 19, 1849 (1886); 22, 162 (1889).

Digitized by Google

versetzten Gemisches ist Kollidindicarbonsäureester in vorzüglicher Reinheit und Ausbeute zu erhalten, ein Verfahren, das für die Oxydation größerer Mengen der unbequemeren Behandlung mit salpetriger Säure vorzuziehen ist.

Eisenchlorid: 1 Tl. Dihydrokollidindicarbonsäureester, in Aceton gelöst, blieb mit der Lösung von 2 Tln. krystallisierten Eisenchlorides in 10 Tln. Aceton 2 Tage stehen und wurde dann mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, aus der Lösung wurde aber durch Wasser fast die ganze Menge des Esters wieder unverändert gefällt.

Jod: Die Einwirkung von Chlor und Brom auf Dihydroester führt[1]) zu kompliziert zusammengesetzten Halogenderivaten noch nicht eindeutig festgelegter Konstitution. Die Lösung des Esters in konz. Salzsäure gibt auf Zusatz einer konz. Jod-Jodkaliumlösung (45 g KJ und 25,4 g Jod in 100 ccm) einen tiefdunklen Niederschlag, wobei recht genau 2 At. freies Jod auf 1 Mol des Esters verbraucht werden; wird aber die überstehende Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und diese Lösung mit wäßriger Thiosulfatlösung geschüttelt, so verschwindet die dunkle Farbe, und bei Verdunsten des Chloroforms hinterbleibt unveränderter Dihydrokollidindicarbonsäureester, der also von Jod nicht oxydiert, sondern offenbar in ein Perjodid übergeführt wird.

Kaliumpermanganat: Beim Behandeln von Dihydrokollidindicarbonsäureester in Aceton mit einer gesättigten Lösung eines 4fachen Überschusses an Kaliumpermanganat in Aceton wurden nach mehrtägigem Stehen aus der Acetonlösung durch Wasser immer über 80—90 Proz. an unverändertem Ester isoliert, auch Spuren von Kollidindicarbonsäureester niemals nachgewiesen. Diese große Resistenz gegen Permanganat ist um so auffallender, als

[1]) Diese Annalen 215, 13 (1882).

Digitized by Google

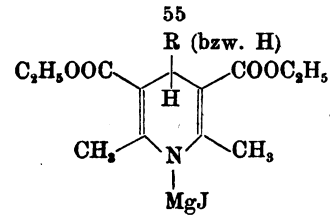
dieses ja bekanntlich als Reagens auf Doppelbindungen dient, deren zwei im verwendeten Ester angenommen werden, es ist dies ein Hinweis darauf, daß selbst in hydrierten heterocyclischen Verbindungen unsere üblichen Konstitutionsformeln vorläufig nur ein ganz rohes Bild der Bindungsverhältnisse geben.

Nachweis der Ableitung des Dihydrolutidin- und Dihydrokollidindicarbonsäureesters vom 1,4-Dihydropyridin.

Acylierungsversuche mit genannten Estern schienen zunächst für eine Ableitung von 3,4-Dihydropyridin zu sprechen. Bei der Benzoylierung beider Ester in Pyridinlösung, bei 4stündigem Erhitzen von 1 Tl. Dihydrokollidindicarbonsäureester mit 25 Tln. völlig wasserfreiem Eisessig, $2^1/_2$ Tln. Pyridin und 1 Tl. Acetylchlorid auf dem Wasserbad, bei 8stündigem Sieden desselben mit Essigsäureanhydrid in Xylol wurde nur unverändertes Ausgangsmaterial, bei mehreren Acetylierungsversuchen mit dem Dihydrolutidindicarbonsäureester nur Lutidindicarbonsäureester erhalten, der hierbei durch die Säurewirkung entsteht.[1]) Einen endgültigen Beweis der bisher üblichen Formulierung erbrachte dann die

Einwirkung von Methylmagnesiumjodid,

55



Die siedende ätherische Lösung (bzw. Suspension beim Dihydro*luti*dinester) der Ester entwickelte mit ätherischer Methylmagnesiumjodidlösung das berechnete Volumen an Methan, dabei schied sich ein dicker Niederschlag der Magnesiumverbindung (Formel 55) aus, die unter Feuch-

[1]) Vgl. Ber. d. d. chem. Ges. 35, 1788 (1902).

Digitized by Google

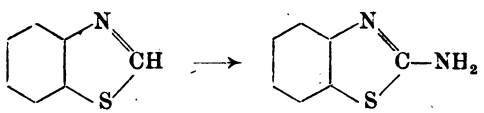
tigkeitsausschluß abgesaugt und mit Äther gewaschen als solche durch ihr Verhalten (Rückbildung des Ausgangsesters mit Wasser oder verdünnten Säuren, magnesium- und jodhaltig) und beim Dihydrokollidinester auch noch durch die Analyse bestätigt wurde.

0,5140 g verbrauchten (nach Volhard) 12,35 ccm $^n/_{10}$-Silberlösung.

	Ber. für $C_{14}H_{20}O_4NMgJ$	Gef.
J	30,41	30,49

Es ist bemerkenswert, daß die sonst gegen Grignards Reagens so reaktionsfähigen Carboxäthylgruppen hier nicht verändert werden.

Benzothiazol und Hydroxylamin,



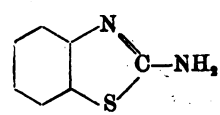
Als 1 ccm Benzothiazol[1]) mit 0,70 g Hydroxylaminchlorhydrat und 10 ccm doppeltnormaler Natronlauge unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt wurde, war nach etwa 2 Stunden kein unverändertes Hydroxylamin oder Benzothiazol mehr vorhanden, und beim Erkalten der Reaktionsflüssigkeit schieden sich glänzendweiße Krystalltäfelchen aus, die als 2-Aminobenzothiazol erkannt wurden. Es hatte aus Wasser umkrystallisiert den Schmelzp. 129°, gab ein Acetylderivat[2]) vom Schmelzp. 188—189°, in alkoholischer Lösung ein Pikrat, das nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 265° schmilzt. Ein nach Fischer und Besthorn[2]) dargestelltes Präparat verhielt sich, auch bei der Mischprobe, in allen Stücken gleich, so daß an der Identität nicht zu zweifeln ist. Wie bei Versuchen mit größeren Mengen (angewandt z. B. 13,5 g = 10,8 ccm = 100 MM. an Benzothiazol) festgestellt wurde, beträgt die Ausbeute an direkt abgesaugtem

[1]) Dargestellt nach Ber. d. d. chem. Ges. 21, 59 (1888).

[2]) Diese Annalen 212, 326 (1882); daselbst Schmelzpunkt der Acetylverbindung zu 185—186° angegeben.

Digitized by Google

Aminobenzothiazol etwa 92 Proz. d. Th. Da aus der Mutterlauge noch etwas ausgeäthert werden kann, auch keinerlei Andeutung von Nebenprodukten gefunden wurde, verläuft die Reaktion praktisch quantitativ. Der gewöhnlich angewandte Überschuß an Lauge ist unnötig, wie besondere Versuche zeigten; dagegen übt die Konzentration derselben einen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Umsetzung aus: Als einmal in normaler Natronlauge gearbeitet wurde, war auch nach 4stündigem Erhitzen und 2tägigem Stehen noch weitaus die größte Menge der Ausgangsstoffe unverändert. Nach unten besprochenen Versuchen mit Benzoxazol (S. 69) halte ich die Siedepunktserhöhung durch konz. Lauge für das hierbei Wirksame. Auch in methylalkoholischer Lösung verläuft die Reaktion glatt, allerdings anscheinend etwas langsamer: Eine aus Hydroxylaminchlorhydrat in Methylalkohol und Natriummethylat bereitete Lösung von freiem Hydroxylamin (mit oder ohne Überschuß an Natriummethylat) wurde mit der berechneten Menge Benzothiazol zum Sieden erhitzt; nach 4—5 Stunden war kein unverändertes Ausgangsmaterial mehr vorhanden, und aus der Lösung konnte durch Wasser das entstandene Aminobenzothiazol gefällt werden. Hydroxylamin*chlorhydrat* wirkt in Methylalkohol oder Wasser auch bei tagelangem Erhitzen nicht auf Benzothiazol ein, in letzterem Falle bildet sich in ganz minimaler Menge ein blauschwarzer, amorpher Niederschlag.

2-*Aminobenzothiazol*, 

,

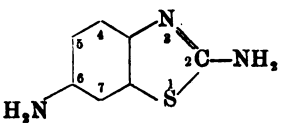
ist wiederholt beschrieben worden[1]); den Angaben der Literatur ist wenig hinzuzufügen: Es wird am besten aus Benzol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, gibt, wie oben schon erwähnt, in alkoholischer Lösung

[1]) Lit. s. Meyer-Jacobson, II, 3, S. 553.

Digitized by Google

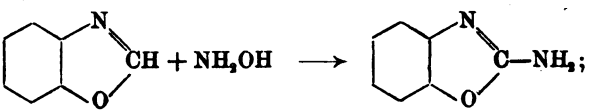
ein gut krystallisierendes Pikrat vom Schmelzp. 265°, die schon beschriebene Acetylverbindung ist leicht auf den Schmelzp. 189° zu bringen. Hervorgehoben sei, daß das 2-Aminobenzothiazol in wäßrig salzsaurer Lösung diazotierbar ist, die erhaltene Diazoniumlösung gibt mit sodaalkalischer R-Salzlösung einen intensiv dunkelroten Farbstoff und entwickelt bei Kupferchlorür-Zusatz lebhaft Stickstoff. Die Diazotierung verläuft allerdings wesentlich langsamer als z. B. beim Anilin (durch Jodkaliumstärke oder Kuppelungsproben mit R-Salzlösung leicht festzustellen) und damit erklärt sich vielleicht z. T. die Angabe[1]), daß beim 2,6-Diaminobenzoxazol (Formel 56) nur

56

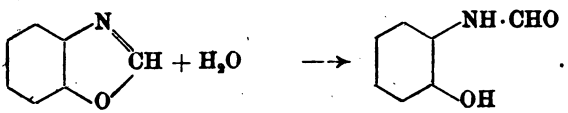


die 6-(Bz-) Aminogruppe, nicht aber die in der 2-Stellung diazotierbar sei.

Benzoxazol und Hydroxylamin,



daneben



Beim Benzoxazol, das schon beim Erhitzen mit Wasser allein in relativ kurzer Zeit zu Formylaminophenol aufgespalten wird[2]), war von vornherein mit der Möglichkeit zu rechnen, daß dieser Reaktion gegenüber diejenige mit Hydroxylamin in den Hintergrund treten könnte.

[1]) Zeitschr. f. Farbenchemie 5, 357 (1906). — Referat s. Zentralbl. 1906, II, 1587.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2042 (1903).

Digitized by Google

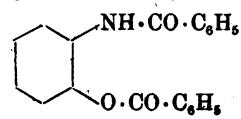
Es ließ sich aber feststellen, daß diese Verhältnisse durch geeignete Reaktionsbedingungen umzukehren sind.

Als 3,54 g (30 MM.) Benzoxazol[1]) mit der äquivalenten Menge (2,1 g) Hydroxylaminchlorhydrat und 45 ccm normaler Natronlauge auf dem Wasserbad erhitzt wurden, war nach 3 Stunden der charakteristische Benzoxazolgeruch fast ganz verschwunden. Die alkalische Flüssigkeit wurde 3mal ausgeäthert, aus der ätherischen Lösung hinterblieben nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 1,25 g eines bald krystallinisch erstarrenden Öles; die festgewordene Masse wurde auf Ton abgepreßt und, aus Benzol (1 g aus 3 ccm) umkrystallisiert, in schneeweißen Blättchen vom Schmelzp. 129—130° erhalten. Sie erwies sich durch diesen und die Analyse als das erwartete 2-Aminobenzoxazol. Der Verwechslung mit Formylaminophenol (für das der Schmelzp. 124—125° angegeben wird)[2]), wurde durch die Mischprobe vorgebeugt, bei der ein Schmelzen schon von 90° an beobachtet wurde, auch die Analyse schließt eine solche mit Sicherheit aus.

0,0495 g gaben 9,1 ccm Stickgas bei 19° und 741 mm Druck.

	Ber. für $C_7H_6ON_2$	$C_7H_8O_2N_2$	Gef.
N	20,9	18,4	20,95

Aus der wäßrig alkalischen Flüssigkeit (aus der das Aminobenzoxazol ausgeäthert worden war) wurde gelöster Äther ausgekocht, und dann durch Behandlung mit 7 ccm Benzoylchlorid und überschüssiger Natronlauge 2,7 g eines Niederschlages erhalten, der aus Alkohol umkrystallisiert (1 g aus 25 ccm) bei 182—183° schmolz



und sich damit als Dibenzoyl-o-aminophenol erwies, das hier aus Aminophenol und Formylaminophenol[2]) entsteht

[1]) Darstellung nach Ber. d. d. chem. Ges. 10, 1124 (1877) oder 30, 3064 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 2049 ff. (1903).

Digitized by Google

und den Bruchteil des Ausgangsmaterials berechnen läßt, der zur Aufspaltungsreaktion herangezogen wurde. Es ergibt sich, daß 31,4 Proz. des Benzoxazols in Aminobenzoxazol übergegangen waren, während 28,7 Proz. gespalten wurden.

Wesentlich verschiebt sich dieses Verhältnis, wenn unter sonst völlig gleichen Bedingungen das Reaktionsgemisch statt auf dem Wasserbad erwärmt, auf dem Baboblech zum Sieden erhitzt wird. Unter diesen Umständen war die Reaktion schon nach $1^1/_2$ Stunden beendet, beim Erkalten, besser noch bei raschem Abkühlen schied sich der größte Teil (2,7 g) des entstandenen Aminobenzoxazols direkt ab und wurde abgesaugt, der Rest (0,3 g) wurde dem Filtrat durch Äther entzogen. Aus der alkalisch-wäßrigen Flüssigkeit wurden nur 1,27 g eines Benzoylproduktes erhalten, so daß bei dieser Modifikation des Versuches 74,2 Proz. des Benzoxazols in das Aminoderivat übergeführt, nicht ganz 12 Proz. dagegen gespalten wurden. Die geringe Temperaturerhöhung hat eine ganz gewaltige Verschiebung des Verhältnisses der beiden Reaktionsgeschwindigkeiten verursacht. Es sei noch bemerkt, daß das nach dem letzten Verfahren erhaltene Aminobenzoxazol zwar den richtigen Schmelzpunkt aufweist, aber auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Benzol nicht völlig farblos erhalten wird; durch mehrmaliges Umlösen aus Äther, in dem die Verunreinigung schwerer löslich ist, kann eine weitere Reinigung erzielt werden.

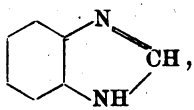
Im folgenden gebe ich eine Übersicht über

Versuche mit einigen heterocyclischen Verbindungen, die von Hydroxylamin nicht verändert werden.

Außer beim Benzimidazol und seinen Homologen, auf deren Unterschied vom Benzothiazol und Benzoxazol im theoretischen Teil besonderer Wert gelegt wurde, glaube ich, die Ausführung der Versuche nicht eingehender be-

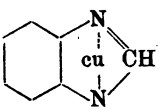
Digitized by Google

schreiben zu müssen; es ist selbstverständlich, daß außer der Wiedergewinnung der unveränderten Ausgangsstoffe selbst nach Andeutungen irgendeiner Reaktion mit dem Hydroxylamin möglichst sorgfältig gefahndet wurde; da dies aber in den hier beschriebenen Fällen vergeblich war, kann ich von einer ausführlicheren Schilderung wohl füglich absehen.

Benzimidazol, 

gibt in verdünnter Essigsäure gelöst mit gesättigter wäßriger Pikrinsäure einen dicken Niederschlag des Pikrates, das aus, heißem Wasser umkrystallisiert, bei 225—226° schmilzt. Trotz seiner deutlich basischen Eigenschaften (in verdünnter Essigsäure löslich) sind die sauren ausgeprägt genug, daß Benzimidazol aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge nicht ausgeäthert wird. Sehr charakteristisch und zum Nachweis selbst sehr geringer Mengen geeignet sind eine Reihe von (inner-komplexen) Salzen der Schwermetalle. Insbesondere das

Kupfersalz: Es wird erhalten durch Fällen einer Lösung von Benzimidazol in Natronlauge mit ammoniaka-



lischer Cuprisalzlösung oder Kaliumcupricarbonatlösung als ziegelröter Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen wurde.

0,1892 g gaben 0,0503 CuO.

	Ber. für $(C_7H_5N_2)_2Cu$	Gef.
Cu	21,35	21,24

Es ist gegen Hydroxylion sehr beständig, da es durch Kochen mit 4fach normaler Kalilauge nicht ver-

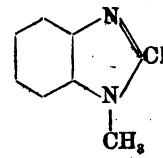
Digitized by Google

ändert wird, durch Ammoniumsulfid oder Kaliumcyanid wird der Komplex zerstört, selbst Wasserstoffion bewirkt dies, in verdünnten Säuren löst sich die Verbindung momentan unter Bildung einer gewöhnlichen Cuprisalzlösung, auf Zusatz von Lauge fällt daraus das Benzimidazolkupfer unverändert (nicht etwa Cuprihydroxyd).

Das *Nickelsalz* ist leuchtend ultramarinfarben, das *Kobalt*salz in der Farbe diesem ähnlich, nur etwas fahler und rotstichiger, *Cadmium*- und *Zink*verbindung sind weiß; auch letzteres ist gegen Lauge beständig, löst sich *nicht* unter Zinkatbildung auf, womit gleichfalls das Vorliegen eines *Komplex*salzes bewiesen ist. Die genannten Substanzen wurden wie die Kupferverbindung hergestellt.

Zum *Versuch mit Hydroxylamin* wurden 2,36 g (20 MM.) Benzimidazol mit 1,4 g (20 MM.) Hydroxylaminchlorhydrat, 12 ccm doppelt normaler Natronlauge und etwas Alkohol 80 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, nach dieser Zeit war zwar das Hydroxylamin zersetzt, vom Benzimidazol aber wurden durch Ammoniumchloridzusatz zur alkalischen Lösung 2,2 g = 93,3 Proz. unverändert zurückerhalten. Darauf wurde der gleiche Ansatz 12 Stunden lang im geschlossenen Rohr auf 135—145°, zuletzt bis gegen 155° erhitzt, das Resultat war aber dasselbe wie beim ersten Versuch. Da das bei diesen beiden im geringen Überschuß verwendete Alkali durch Bildung des Benzimidazolnatriums vielleicht stören konnte, wurde auch ein Ansatz mit genau äquivalenten Mengen (20 MM. Benzimidazol + 20 MM. Chlorhydrat + 20 MM. Natriumhydroxyd) im Rohr erhitzt, ohne daß dadurch am Ergebnis etwas geändert wurde. Den im ersten Abschnitt beschriebenen Versuchen analog wurde schließlich Benzimidazol mit Hydroxylamin*chlorhydrat* (ohne Alkalizusatz) in Alkohol 10 Tage lang zum Sieden erhitzt, aber auch so wurden danach nur die unveränderten Ausgangsmaterialien zurückerhalten.

Digitized by Google

1-Methylbenzimidazol, 

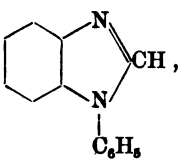
bisher nur nach wenig bequemen und ergiebigen Methoden erhalten[1]), wird in vorzüglicher Reinheit und Ausbeute durch Einwirkung von methylschwefelsaurem Kalium auf Benzimidazolnatrium in wäßriger Lösung erhalten. Zu diesem Zweck wurden 4,72 g Benzimidazol (40 MM.) in 40 ccm $2^1/_2$ n-Natronlauge zum Sieden erhitzt, zur Lösung 8 g (etwa 50 MM.) krystallisiertes methylschwefelsaures Kalium gegeben, beim Weitererhitzen beginnt sich nach etwa $^1/_2$ Stunde die Flüssigkeit zu trüben, nach je $3^1/_2$ Stunden wurden noch zweimal je 4 g des methylschwefelsauren Kaliums zugesetzt; nach im ganzen 9stündigem Sieden wurde erkalten lassen, noch etwas Lauge zugesetzt und mit Äther oder besser noch einem Gemisch von Äther und Benzol drei- bis viermal ausgeschüttelt; in der wäßrigen alkalischen Flüssigkeit ist bei dieser Versuchsanordnung kein Benzimidazol mehr nachzuweisen, bei Verwendung geringerer Mengen des methylschwefelsauren Salzes findet es sich hier noch vor. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hinterbleiben 4,53 g eines beim Einstellen in den Exsiccator sofort völlig erstarrenden Öles, das durch Destillation, wobei es innerhalb zweier Grade um 285° übergeht, leicht völlig gereinigt werden kann; der Schmelzpunkt des nicht destillierten, nur auf Ton etwas abgepreßten Produktes war 62—63°. Die Ausbeute an rohem Produkt beträgt 86 Proz., die an reinem 64 Proz. Schmelzp. 66°. Siedep. 286° bei 756 mm Druck. Pikrat Schmelzp. 246—247°.

Eine Einwirkung von Hydroxylamin konnte nicht erzielt werden: 1,98 g Methylbenzimidazol (15 MM.) wurden mit 1,05 g (15 MM.) Hydroxylaminchlorhydrat und 10 ccm

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 644 (1889); **25**, 2711 (1892); **38**, 321 (1905); vgl. ebenda **34**, 936 (1901).

Digitized by Google

doppelt normaler Natronlauge 10 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, beim Ausschütteln der Reaktionsflüssigkeit, die noch reichlich unverändertes Hydroxylamin enthielt, mit einem Äther-Benzolgemisch und Abdestillieren des Lösungsmittels wurde das Methylbenzimidazol quantitativ zurückerhalten als Öl, das auf Impfen sofort erstarrte und durch den eigenen Schmelzpunkt und den des Pikrates sowie die Mischproben identifiziert wurde. Als der gleiche Ansatz 12 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120—130° erhitzt worden war, wurde gleichfalls nur unverändertes Ausgangsmaterial in einer Menge von 1,50 g = 75 Proz. zurückerhalten, ohne daß Spuren eines Reaktionsproduktes zu finden waren.

1-Phenylbenzimidazol, 

nach O. Fischer und Rigaud[1]) dargestellt, wurde in einer Menge von 3,88 g (20 MM.) mit 1,4 g (20 MM.) Hydroxylaminchlorhydrat und 10 ccm vierfach normaler Natronlauge unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol einen Tag lang zum Sieden erhitzt, wurde dabei aber unverändert zurückerhalten.

Die folgenden Versuche wurden stets in gleicher Weise ausgeführt; das Ausgangsmaterial wurde mit der äquivalenten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und einem Überschuß an doppelt normaler Natronlauge bis zu 24 Stunden im Sieden erhalten; nach dem negativen Ausfall wurden die Versuche im geschlossenen Rohr wiederholt, das etwa 10 Stunden auf 130—140° erhitzt wurde. Keine Einwirkung wurde so erhalten bei
Benzalanilin, Azobenzol, 1-Phenylpyrazol, 2-Phenyl-1,2,3-triazol[2]), Pyridin, Chinolin.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4204 (1901).
[2]) Diese Annalen **262**, 290 (1890).

Digitized by Google

Gleichfalls negativ, wenn auch aus anderen Gründen (vgl. die Ausführungen auf S. 21, 22, 29, 30) verlaufen die entsprechenden Versuche mit

2-Methylbenzothiazol[1]), 2-Phenylbenzothiazol[2]), 4,5-Diphenyloxazol, 6-Dimethylaminobenzothiazol.

Wie auf S. 46 ausgeführt, war möglicherweise eine Reaktion des Hydroxylamins mit Tetraphenylthiophen (Thionessal) zu erwarten, zum Vergleich war Thiophen selbst herangezogen. Die Versuche wurden wie eben geschildert ausgeführt, ergaben aber nur die unveränderten Ausgangsstoffe; dasselbe Resultat wurde erhalten, als Thiophen und Thionessal mit Hydroxylaminchlorhydrat und Alkohol bis zu 11 Tagen zum Sieden erhitzt wurden; in allen diesen Versuchen trat Schwefelwasserstoff auch nicht in Spuren auf. Zur Identifizierung kleiner Mengen von Thiophen eignet sich sehr gut das von Volhard[3]) beschriebene Thienylquecksilberchlorid vom Schmelzp. 183°, das sich aus Thiophen, Quecksilberchlorid und Natriumacetatlösung leicht bildet.

Darstellungsweisen von Benzoxazol-homologen.

Von einigen Spezialfällen abgesehen sind bisher nur zwei Methoden in größerem Umfange angewandt worden, einmal die Einwirkung von organischen Säuren, Säureanhydriden oder -chloriden auf o-Aminophenol und zweitens die Reduktion acylierter o-Nitrophenole. Auch andere Säurederivate wirken leicht auf o-Aminophenol unter Bildung von Benzoxazol ein, wie Wheeler[4]) am Beispiel des 2-Phenylbenzoxazols gezeigt hat, das aus o-Aminophenol und Benzanilid, Benziminomethyläther, Benzonitril oder Benzamid erhalten werden kann. Diese Modifikation

[1]) Dieses ist sehr bequem zu erhalten durch 2—3stündiges Erhitzen von o-Aminothiophenolchlorhydrat mit $1^1/_2$ Tln. Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler.

[2]) Lit. s. Meyer-Jacobson II, 3. S. 553.

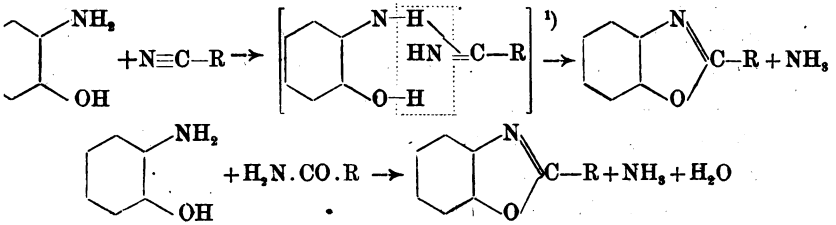
[3]) Diese Annalen **267**, 172 (1892).

[4]) Amer. chem. Journ. **17**, 399 (1895).

Digitized by Google

hat sich bei meinen Versuchen als besonders günstig bewährt, zumal die Amide und Nitrile — diese besonders bei manchen aromatischen Radikalen — leicht zugängliche Ausgangsmaterialien darstellen. Während es, namentlich bei Verarbeitung größerer Mengen, gelegentlich genügt, das Gemisch von Säureamid bzw. -nitril und o-Aminophenol einer nicht zu schnellen Destillation zu unterwerfen, wobei unter starker Ammoniakentwicklung das gesuchte Benzoxazol neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial und Wasser überdestilliert, ist es gewöhnlich nötig, im Kölbchen, das mit kurzem als Kühler dienenden Steigrohr und einem dicht über der Flüssigkeit endenden Thermometer versehen ist, das Gemisch von Nitril und o-Aminophenol so lange zum Sieden zu erhitzen, bis der veränderte (erhöhte) Siedepunkt und das Aufhören der Ammoniakentwicklung das Ende der Reaktion anzeigen.

Wie sich aus den Umsetzungsgleichungen ergibt,



bildet sich bei der Einwirkung der Säure*amide* auf o-Aminophenol ein Molekül Wasser, das beim Zurücktropfen in die heiße Reaktionsmasse ein außerordentlich heftiges und lästiges Stoßen veranlaßt. Daher wurden die Amide in *offenen* weithalsigen Kölbchen auf o-Aminophenol zur Einwirkung gebracht und das Erhitzen so reguliert, daß die unveränderten Stoffe und das Reaktionsprodukt an Hals und Wänden des Kolbens kondensiert wurden, während das entwickelte Wasser und Ammoniak sich verflüchtigte; ein Thermometer wurde dabei ohne Kork-

¹) Hypothetisch!

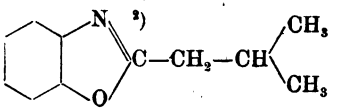
Digitized by Google

verschluß von oben her bis direkt über die Flüssigkeit gehalten. An der neuen Einstellung des Siedepunktes sowie dem Aufhören der Ammoniakentwicklung ist das Ende der Reaktion leicht festzustellen. Am besten wird dann direkt destilliert, bei der weiteren Aufarbeitung muß man dann zunächst auf eine Entfernung noch vorhandenen o-Aminophenols bedacht sein. Trotzdem nämlich o-Aminophenol unter gewöhnlichem Druck ohne allzu starke Zersetzung bei etwa 260° überdestilliert, findet es sich hartnäckig selbst in den zum Teil weit über 320° siedenden Fraktionen der rohen Benzoxazolderivate. Die Art seiner Beseitigung richtet sich nun danach, ob das erhaltene Oxazol fest oder flüssig ist; im ersten Falle wird das erstarrte Destillat mit kalter, etwa normaler Natronlauge in der Reibschale gut durchgearbeitet, der Rückstand abgesaugt, mit Wasser gewaschen und unter Zusatz von Tierkohle mehrmals umkrystallisiert. Bei den flüssigen Benzoxazolen wird das Destillat mit Petroläther und verdünnter Natronlauge mehrfach durchgeschüttelt, die Petrolätherlösung noch einige Male zur Entfernung etwa noch vorhandenen Säureamides mit Wasser behandelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Durch (eventuell mehrmalige) Destillation wird der Rückstand dann gereinigt.

Die Rohprodukte aller dieser Benzoxazole zeigen eine ganz intensive gelbgrüne Fluorescenz, die zwar bei mehrfachem Umkrystallisieren unter Tierkohlezusatz sich erheblich verringert, bei einigen der aromatischen Radikale aber nur sehr schwer völlig zu beseitigen ist. Bei den aliphatisch substituierten, meist flüssigen Benzoxazolen gelingt die Entfernung der fluorescierenden Verunreinigung durch mehrfache Destillation ziemlich, ein Verfahren, das bei den aromatisch substituierten zwecklos ist, bei denen nur die Zuhilfenahme von Tierkohle zum Ziele führt. Jedenfalls ist bei Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Fluorescenzvermögen und chemischer Konstitution, für welche Benzoxazolderivate mehr-

Digitized by Google

fach herangezogen wurden[1]), äußerste Vorsicht geboten, um nicht Täuschungen durch hartnäckig anhaftende Nebenprodukte ausgesetzt zu sein. Soweit die Benzoxazole flüssig sind, dunkeln sie am Licht meist ziemlich nach; in Äther sind alle, auch die aromatisch substituierten, schon in der Kälte leicht löslich.

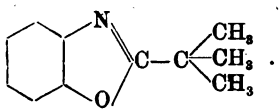
2-Isobutylbenzoxazol, 

Äquivalente Mengen Isovaleramid[3]) und o-Aminophenol werden in der oben beschriebenen Weise 6 bis 7 Stunden zum Sieden erhitzt; da das Amid den Siedepunkt 232°, das Isobutylbenzoxazol den von 240° hat, ist hier kein Steigen des Thermometers zu beobachten, das Aufhören der Ammoniakentwicklung ist aber ein genügendes Kriterium für das Ende der Reaktion. Aufarbeitung wie vorstehend. Die Ausbeute an zweimal destilliertem, analysenreinem Produkt beträgt 49,5 Proz. d.Th.

Schwach gelbliches, fast farbloses Öl. Siedep. 240° bei 748 mm Druck. $D^{17} = 0{,}98$. Erstarrt nicht im Kältegemisch.

0,1606 g gaben 11,9 ccm Stickgas bei 18° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{13}ON$	Gef.
N	8,00	8,50

2-Tertiärbutylbenzoxazol, 

Aus äquivalenten Mengen Trimethylessigsäureamid[4]) und o-Aminophenol durch etwa 5stündiges Erhitzen. Wird

[1]) Lit. s. Henrich, Theorien d. org. Chem. 396.

[2]) Über die Formulierung s. S. 22 Anm. 1.

[3]) Dargestellt nach Aschan, Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2348 (1898).

[4]) Nach der eben zitierten Methode von Aschan leicht in einer Ausbeute von 80 Proz. d. Th. zu erhalten.

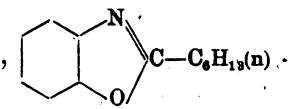
Digitized by Google

nach der üblichen Aufarbeitung durch zweimaliges Destillieren völlig farblos und bleibt es dann auch am Licht. Ausbeute 48,5 Proz. d. Th.

In Kältemischung nicht erstarrende Flüssigkeit. Siedep. 226° bei 748 mm Druck $D^{17} = 0{,}9466$.

0,1787 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 19° und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{13}ON$	Gef.
N	8,00	7,92

2-Normalhexylbenzoxazol[1]), 

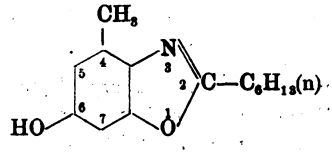
Äquivalente Mengen von n-Heptylsäureamid[2]) und o-Aminophenol werden etwa 4 Stunden erhitzt, bis der Siedepunkt von anfänglich 250° bis über 270° gestiegen und die Ammoniakentwicklung beendet ist. Beim Destillieren enthalten die ersten kleinen Partien des Vorlaufs eventuell unverändertes Amid. Die Hauptmenge, zwischen 280—287° übergehend, wird wie üblich gereinigt und neu destilliert. Bei 282—285° geht das n-Hexylbenzoxazol in einer Ausbeute von 65,2 Proz. über. Erstarrt im Kältegemisch und schmilzt dann nach kurzem Abpressen auf Ton bei 19°. $D^{19} = 0{,}944$.

0,1846 g gaben 11,1 ccm Stickgas bei 19° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{17}ON$	Gef.
N	6,90	6,92

---

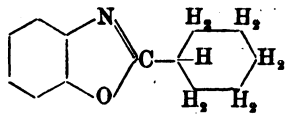
[1]) Wird zwar von Henrich, Theorien usw. 396, als nicht fluorescierend angeführt, doch ist an der dort zitierten Literaturstelle [Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3108 (1903)] nur das 4-Methyl-6-oxy-2-hexyl-



benzoxazol beschrieben, welches noch ein Auxochrom enthält.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 31, 2348 (1898).

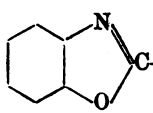
Digitized by Google

2-Cyclohexylbenzoxazol,  .

Das Hexahydrobenzamid wurde von Cyclohexanol[1]) ausgehend über Cyclohexylbromid und Hexahydrobenzoesäure dargestellt[2]). Beim Erhitzen eines Gemisches äquivalenter Mengen von Amid und o-Aminophenol tritt lebhafte Reaktion schon beim Zusammenschmelzen der Masse ein, es wurde dann noch $1^1/_2$ Stunden im Sieden erhalten, wobei das Thermometer bis etwa 300° stieg. Nach der Behandlung des Destillats mit verdünnter Lauge und Petroläther wird die Substanz bei erneuter Fraktionierung in einer Ausbeute von 43 Proz. d. Th. als Öl erhalten, das beim Stehen im Exsiccator nach einiger Zeit spontan erstarrt; die Masse wird noch auf Ton abgepreßt und bildet dann schneeweiße, reine Krystalle ohne jede Fluorescenz. Schmelzp. 37—38°. Siedep. 298° bei 744 mm Druck.

0,1970 g gaben 12,4 ccm Stickgas bei 22° und 745 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{15}ON$	Gef.
N	6,97	7,14

2-Benzylbenzoxazol,  .

Äquivalente Mengen von Benzylcyanid und o-Aminophenol werden 24 Stunden zum Sieden erhitzt; das dabei entwickelte Ammoniak wurde bei einem Versuch in verdünnter Säure aufgefangen und von Zeit zu Zeit die Menge roh bestimmt. Es ist ganz auffallend, wie stark die Geschwindigkeit der Reaktion absinkt, wenn über zwei

[1]) Dieses wurde mir von der Bad. Anilin- und Sodafabrik freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

[2]) Diese Annalen 278, 107 (1894); nach Zentralbl. 1912, II 1212 hergestellte Grignardlösung verarbeitet nach Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2687 (1902); diese Annalen 271, 264 (1892).

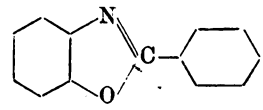
Digitized by Google

Drittel der Umsetzung eingetreten sind. In $3^1/_2$ Stunden werden die ersten 50 Proz., in weiteren $3^1/_2$ Stunden 66 Proz., nach weiteren 14 Stunden noch nicht ganz 75 Proz. erreicht. Bei der Destillation des Rohproduktes geht die Hauptmenge bei 320—330° über, dann steigt das Thermometer schnell auf etwa 500° und dann geht eine kleine Menge eines allmählich größtenteils krystallinisch erstarrenden Öles über, das noch nicht untersucht wurde. Im Kolben bleibt ein schwarzes, beim Erkalten sprödes Pech zurück. Aus der ersten Fraktion ist durch die übliche Aufarbeitung und mehrmalige Destillation das Benzylbenzoxazol rein zu gewinnen. Ausbeute 57,2 Proz. Schwach gelbliche, im Kältegemisch nicht erstarrende, visköse Flüssigkeit (rein ohne Fluorescenz). Siedep. 325° bei 750 mm. $D^{17} = 1{,}113$.

0,1787 g gaben 10,9 ccm Stickgas bei 20° und 743 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}ON$	Gef.
N	6,70	6,95

2-Phenylbenzoxazol[1]),



soll nach Wheeler[2]) erhalten werden „beim Destillieren von Benzonitril oder Benzamid mit o-Aminophenol". In dieser Form ist die Angabe, zum mindesten bei der Verwendung kleiner Mengen (etwa 10 g), irreführend. Durch eine einfache Destillation der Gemische konnte ich niemals das Oxazol erhalten, es bildete sich nicht einmal, als ich o-Aminophenol mit Benzonitril 8 Stunden lang im Ölbad bis kurz unterhalb des Siedepunktes (191°) erhitzte und dann erst destillierte. Erst die oben beschriebene Modifikation der Ausführung führte dann zum Ziele, wobei die Reaktion mit Benzamid nach etwa 2 Stunden, die mit Benzonitril erst nach 24 Stunden beendet ist. Eine kleine Abänderung der Einwirkung des

[1]) Lit. s. Meyer-Jacobson II, 3, 529.

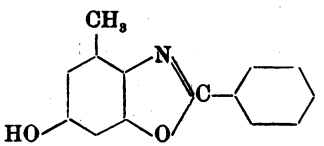
[2]) Amer. chem. Journ. 17, 399 (1895).

Digitized by Google

Amides sei hier, da vielleicht gelegentlich von Nutzen, angeführt: Es wurde dabei das Gemisch von Benzamid und o-Aminophenol in einer Retorte im Ölbad mehrere Stunden so hoch erhitzt (in diesem Beispiel auf etwa 240—245°), daß zwar das gebildete Wasser abdestillieren kann, die Ausgangsmaterialien aber noch nicht, wobei auf die große Sublimationsfähigkeit des Aminophenols Rücksicht zu nehmen ist.

Zu den schon kurz erwähnten[1]) Angaben von Henrich sei noch folgendes bemerkt: Er führt a. a. O. das 2-Phenylbenzoxazol als fluorescierend auf, offenbar ist aber auch in diesem Beispiel in Wirklichkeit die Fluorescenz des entsprechenden 4-Methyl-6-oxy-derivates (Formel 57)

57



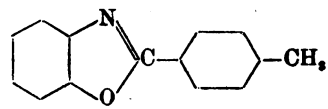
gemeint. Ohne die von genanntem Autor gemachten Angaben[2]) über das Fluorescenzvermögen auch der Alkyl- und Acylderivate der eben erwähnten Grundsubstanz (Formel 57) in Zweifel ziehen zu wollen, möchte ich doch in *einem* Punkte zur Vorsicht raten: Es findet sich dort die Bemerkung, die Fluorescenz der Verbindungen sei bei mehrmaligem Umkrystallisieren, bei dem sich auch der Schmelzpunkt nicht mehr geändert habe, nicht verschwunden. Als Kriterium der Abwesenheit fluorescierender Verunreinigungen kann meinen Befunden nach ein solches Verhalten nicht betrachtet werden. Ich habe nämlich wiederholt das 2-Phenylbenzoxazol vom richtigen Schmelzp. 103° erhalten, dabei aber kräftig bräunlichorange gefärbt, wobei auf den breiten, lebhaft glänzenden Krystallflächen schon im festen Zustand die Fluores-

[1]) Vgl. S. 78, Anm. 1.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 37, 3108 (1903).

Digitized by Google

cenz ganz ausgeprägt war. Durch mehrfaches Umkrystallisieren, auch aus wechselnden Lösungsmitteln (Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol) wird daran nichts geändert, der Schmelzpunkt bleibt gleichfalls völlig konstant; durch Umkrystallisieren *bei Gegenwart von Tierkohle* wird das 2-Phenylbenzoxazol aber farblos und völlig frei von Fluorescenz[1]), ohne daß der Schmelzpunkt dabei geändert würde.

2-(p-Tolyl-)benzoxazol, 

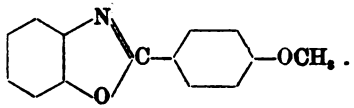
Beim Erhitzen äquivalenter Mengen von p-Tolunitril und o-Aminophenol tritt nach anfänglich rasch verlaufender Umsetzung, ähnlich wie beim Benzylcyanid, eine auffallend starke Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit auf; hier sind nach 1 Stunde bereits 35 Proz., nach 12 Stunden noch nicht ganz 45 Proz. erreicht, so daß im ganzen 48 Stunden erhitzt werden muß, bis sich das Thermometer auf etwa 300° einstellt. Bei der Destillation gehen 48 Proz. d. Th. schon recht reinen Tolylbenzoxazols ziemlich konstant bei 340° über; schon im Rohr der Retorte erstarrt es zu fast farblosen, nicht fluorescierenden Nadeln vom Schmelzp. 115°, durch Umkrystallisieren aus Alkohol (1 g aus 2 ccm), selbst ohne Zusatz von Tierkohle, wird es in schneeweißen, feinen Krystallen vom Schmelzp. 116—117° erhalten. In 23prozentiger Salzsäure geht die Substanz einen Augenblick in Lösung, dann erstarrt das Ganze zu einem dicken Krystallbrei des Chlorhydrats, der sich bei Wasserbadtemperatur völlig löst.

0,2018 g gaben 12,3 ccm Stickgas bei 19° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}ON$	Gef.
N	6,70	6,98

[1]) So daß die Angaben in Henrich, Theorien . . .(a. a. O.) als irreführend zu korrigieren sind.

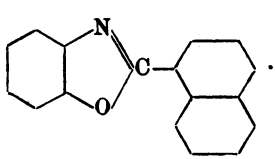
Digitized by Google

2-(p-Anisyl-)benzoxazol, 

Ein Gemisch äquivalenter Mengen von Anissäureamid und o-Aminophenol gibt schon beim direkten Destillieren das Benzoxazolderivat. Besser ist es, das Gemenge vorher etwa 1 Stunde im Sieden zu erhalten, beim folgenden Fraktionieren geht das Produkt dann unter einem Druck von 742 mm schon recht konstant bei 363° über. Die Ausbeute am rasch erstarrenden Destillat beträgt 96,3 Proz. d. Th. Das Rohprodukt hält aber eine rosafärbende, fluorescierende Verunreinigung sehr hartnäckig fest und muß daher öfter unter Zusatz von Tierkohle aus Alkohol (1 g aus 1 ccm) oder Benzol umkrystallisiert werden. Völlig farblos habe ich es nicht erhalten, die fast weißen feinen Krystallnadeln behalten einen hellrosa Stich. Schmelzp. 101°. Mit starker Salzsäure bildet das Anisylbenzoxazol unter den gleichen Erscheinungen ein Chlorhydrat wie das Tolylderivat.

0,2427 g gaben 13,3 ccm Stickgas bei 19° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}O_2N$	Gef.
N	6,22	6,30

2-(α-Naphthyl-)benzoxazol, 

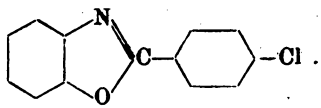
Äquivalente Mengen von α-Naphthonitril und o-Aminophenol wurden 30 Stunden zum Sieden erhitzt und dann fraktioniert, wobei nach etwas Vorlauf über 420° das Naphthylbenzoxazol in einer Ausbeute von 50 Proz. d. Th. übergeht. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol (1 g aus 5 ccm), wobei etwas Tierkohle zugesetzt werden kann, wird es leicht völlig farblos und frei von Fluorescenz erhalten und schmilzt dann bei 107°. In starker

Digitized by Google

Salzsäure ist es löslich, nur in konzentrierter Lösung scheidet sich das Chlorhydrat ab.

0,1949 g gaben 10,00 ccm Stickgas bei 19° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{17}H_{11}ON$	Gef.
N	5,72	5,90

2-(p-Chlorphenyl-)benzoxazol, 

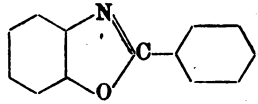
Das Gemisch von p-Chlorbenzamid[1]) und o-Aminophenol kann zur Darstellung des Oxazols direkt destilliert werden, wobei die Hauptmenge bei etwa 320° übergeht. Besser ist es, auch hier der üblichen Aufarbeitung ein etwa $1^1/_2$stündiges Erhitzen vorangehen zu lassen. Das von unverändertem Ausgangsmaterial völlig befreite Rohprodukt wird in einer Ausbeute von 76,3 Proz. erhalten, hält aber eine rosafärbende, fluorescierende Verunreinigung besonders zäh fest, häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol (1 g aus 20 ccm) unter Zusatz von Tierkohle hilft nach den ersten Malen nicht mehr viel, günstiger ist es, eine ziemlich verdünnte Lösung in siedendem Benzol mit Tierkohle zu behandeln, und aus den benzolischen Filtraten das Chlorphenylbenzoxazol durch Einengen zur Krystallisation zu bringen. So gereinigt ist es fast farblos mit schwachem rosa Stich. Schmelzp. 150°. Beim Eintragen in starke Salzsäure ist, ohne daß jemals dabei alles in Lösung ginge, deutlich die Umwandlung der langen glänzenden Nadeln des Oxazols in die wollige Masse des Chlorhydrats zu erkennen, dieses ist aber selbst bei Wasserbadtemperatur nur unvollkommen löslich.

0,1860 g verbrauchten 8,08 ccm $^1/_{10}$ n-Silberlösung (nach Pringsheim).

	Ber. für $C_{13}H_8ONCl$	Gef.
Cl	15,44	15,31

[1]) Dieses siedet bei gewöhnlichem Druck unter nur geringer Zersetzung bei etwa 295°.

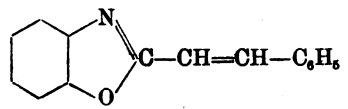
Digitized by Google

2-(p-Bromphenyl-)benzoxazol, 

ist leicht durch 2stündiges Erhitzen eines Gemisches äquivalenter Mengen von p-Brombenzamid[1]) und o-Aminophenol zu erhalten. Nach der üblichen Aufarbeitung werden 48,3 Proz. d. Th. an einmal aus Alkohol (1 g aus 20 ccm) unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiertem Produkt erhalten. Die weitere Reinigung und das gesamte Verhalten entspricht völlig denen des Chlorphenylbenzoxazols. Schmelzp. 158—159°

0,2237 g verbrauchten 8,03 ccm $^1/_{10}$ n-Silberlösung (nach Pringsheim).

	Ber. für $C_{13}H_8ONBr$	Gef.
Br	29,17	28,69

2-Styrylbenzoxazol (?), 

14,71 g (100 MM.) Zimtsäureamid[2]) und 10,9 g (100 MM.) o-Aminophenol („purissimum" Schuchardt) wurden gut gemischt und erhitzt; zwischen 170° und 180° setzte die Reaktion ein, die nach einigen Stunden beendet war, wobei das Thermometer bis gegen 240° stieg. Das Reaktionsprodukt wurde nun im Vakuum destilliert, wobei 3,75 g einer Fraktion von ganz unscharfem Siedepunkt (90—125° bei 14 mm) und einige Gramme eines bei 150° und 14 mm Druck siedenden, zähen Öles erhalten wurde, welch letzteres bisher nicht gereinigt oder identifiziert werden konnte. Im Kolben blieb eine große Menge zäher Harze zurück. Die erste Fraktion wurde wie üblich mit verdünnter Natronlauge und Petroläther

[1]) Dieses siedet bei gewöhnlichem Druck unter nur geringer Zersetzung bei etwa 315°.

[2]) Dieses siedet bei gewöhnlichem Druck unter nur geringer Zersetzung bei etwa 318°.

Digitized by Google

behandelt und nach dem Trocknen und Abdestillieren des letzteren unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Dabei geht zwischen 200° und 320° ganz unscharf siedend ein Vorlauf über, die Hauptmenge von 2,15 g siedet einigermaßen konstant zwischen 325° und 335° und bildet ein fast farbloses, leichtflüssiges Öl, $D^{18} = 1{,}075$, mit dem charakteristischen Geruch der Benzoxazole, ist in Salzsäure löslich, entfärbt in dieser Lösung Brom in nennenswerter Menge und scheint danach und nach dem Stickstoffgehalt das gesuchte Styrylbenzoxazol zu sein. Das ganze Verhalten des Reaktionsproduktes, aus dem es isoliert wurde, zeigt aber, daß die Umsetzung höchst kompliziert verläuft; bei der geringen Ausbeute (9,7 Proz. d. Th.) war vorläufig eine weitere Klärung der hier vorliegenden Verhältnisse noch nicht möglich, so daß das Resultat der Spaltungsversuche (diese s. u.), wie schon im theoretischen Teil betont wurde, mit allem Vorbehalt aufzufassen ist.

0,1817 g gaben 9,6 ccm Stickgas bei 22° und 745 mm Druck.

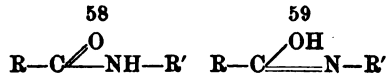
	Ber. für $C_{15}H_{11}ON$	Gef.
N	6,34	5,99

Spaltungsversuche mit 2-substituierten Benzoxazolen.

Die anfänglich unternommenen Versuche, den Fortschritt der Aufspaltung bei den Benzoxazolen durch Isolierung der Reaktionsprodukte zu bestimmen, wurden bald aufgegeben, als sich herausstellte, daß in manchen Fällen (beim Benzylbenzoxazol z. B.) das primär entstandene Acylaminophenol so rasch in Aminophenol und Säure zerlegt wird, daß nur diese beiden in merklichen Mengen isolierbar waren. Vor allem aber war dann zu erwarten, daß gelegentlich auch Gemische der *drei* Stoffe auftreten würden, deren quantitative Trennung nicht leicht durchführbar erschien. Wichtiger noch war das Bedenken, daß für die Abhängigkeit der Verseifungsgeschwindigkeit verschiedener Acylaminophenole vom Radikal der Säure vorläufig keine plausible Deutung er-

Digitized by Google

sichtlich war, es ist ja nicht einmal sicher, welche der beiden tautomeren Formen eines substituierten Säureamides (Formel 58 und 59) direkt gespalten wird, ab-



gesehen davon, daß über die Einstellung des Gleichgewichtes dieser Formen bzw. ihre Abhängigkeit vom Radikal der Säure noch nichts bekannt ist.[1]) So wurde denn zur Messung der fortschreitenden Reaktion die jeweils vorhandene Menge noch unveränderten Ausgangsmaterials festgestellt, eine Bestimmung, die dadurch sehr bequem durchführbar ist, daß sämtliche *entstehenden* Produkte (N-Acylaminophenol, Aminophenol, Säure) in Alkali löslich sind, während die Ausgangsbase dadurch abgeschieden wird und direkt ausgeäthert werden kann.

Die Ausführung der Versuche geschah nun im einzelnen wie folgt: Die gewogene Menge der Base (es wurden je 0,3—0,5 g verwandt) wurde in 23prozentiger Salzsäure gelöst und zwar immer so viel derselben verwendet, daß auf 1 Mol der Base 2 Liter der Säure kamen. In kleinen Kochkölbchen, denen bei den lange dauernden Versuchen zur Verhinderung eines Verdampfens noch ein verengtes Rohr aufgesetzt war, wurden die Lösungen auf dem Wasserbad erhitzt, zu geeigneter Zeit die Reaktion durch Abkühlen und Zusatz überschüssigen Alkalis unterbrochen und das unveränderte Oxazol ausgeäthert. Aus tariertem Kölbchen wurde der Äther dann abdestilliert und der noch einige Zeit im offenen Kölbchen auf dem Wasserbad erhitzte Rückstand gewogen. Die Wägungen geschahen auf 1 Centigramm genau, da eine größere Genauigkeit vorläufig nicht angestrebt wurde; eine solche wird gegen das Ende der Reaktion hin auch

[1]) Auch Davis [Zeitschr. f. physik. Chem. 78, 353 (1912)] hat in einer sonst hierher gehörenden Arbeit diesen Punkt nicht diskutiert.

Digitized by Google

kaum mit aller Exaktheit zu erreichen sein, da außer den normalen Reaktionsprodukten allmählich von Nebenreaktionen herrührende Verunreinigungen auftreten.

Eine Abänderung von diesem Verfahren wurde beim Chlor- und Bromphenylbenzoxazol wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Chlorhydrate nötig; trotz Verwendung einer 10fach größeren Menge an 23 proz. Salzsäure als bei den anderen Homologen, war keine völlige Lösung auf dem Wasserbad zu erreichen, so daß die Versuche mit diesen beiden Stoffen mit den anderen nicht streng vergleichbar sind.

Die Einzelresultate, nach denen Tabelle I angelegt wurde, sind die folgenden:

Methylbenzoxazol:

Von je 0,585 g zurückerhalten nach 36 Min.: 0,28 g = 48 Proz.
" 1 Std.: 0,14 g = 24 "
" 2 " : 0,11 g = 19 "
" " 0,665 g " " 3½ " : 0,09 g = 15 "

Isobutylbenzoxazol:

Von je 0,438 g zurückerhalten nach 3 " : 0,31 g = 71 "
" 6 " : 0,20 g = 46 "
" 13 " : 0,05 g = 11 "

Tertiärbutylbenzoxazol:

Von je 0,374 g zurückerhalten nach 3 " : 0,35 g = 94 "
" 7 " : 0,20 g = 53 "
" 14 " : 0,05 g = 13 "
" 25 " : 0,02 g = 5 "

n-Hexylbenzoxazol:

Von je 0,330 g zurückerhalten nach 3 " : 0,17 g = 52 "
" 5 " : 0,13 g = 39 "
" 10 " : 0,03 g = 9 "
" 20 " : 0,01 g = 3 "

Cyclohexylbenzoxazol:

Von je 0,375 g zurückerhalten nach 3 " : 0,26 g = 69 "
" 8 " : 0,09 g = 24 "
" 13 " : 0,05 g = 13 "

Styrylbenzoxazol (vgl. dazu S. 47 u. 85!):

Von je 0,43 g zurückerhalten nach 3 " : 0,24 g = 56 "
" 7 " : 0,15 g = 35 "

Digitized by Google

Benzylbenzoxazol:

Von je 0,523 g zurückerhalten nach 50 Min.: 0,11 g = 21 Proz.
2 Std.: 0,09 g = 17 „
3½ „ : 0,06 g = 11 „
4 „ : 0,05 g = 10 „
19 „ : 0,01 g = 2 „

Phenylbenzoxazol:

Von je 0,488 g zurückerhalten nach 12 „ : 0,46 g = 94 „
45 „ : 0,32 g = 66 „
95 „ : 0,18 g = 37 „

p-Tolylbenzoxazol:

Von je 0,300 g zurückerhalten nach 18 „ : 0,27 g = 90 „
„ „ 0,392 g „ „ 46 „ : 0,27 g = 69 „
100 „ : 0,23 g = 59 „

p-Anisylbenzoxazol:

Von je 0,39 g zurückerhalten nach 48 „ : 0,26 g = 87 „
120 „ : 0,21 g = 70 „

α-Naphthylbenzoxazol:

Von je 0,30 g zurückerhalten nach 25 Std.: 0,26 g = 87 „
46 „ : 0,21 g = 70 „
110 „ : 0,19 g = 63 „

p-Bromphenylbenzoxazol:

Von je 0,35 g zurückerhalten nach 23 „ : 0,32 g = 91 „
53 „ : 0,28 g = 80 „
96 „ : 0,27 g = 77 „

p-Clorphenylbenzoxazol:

Von je 0,30 g zurückerhalten nach 28 „ : 0,25 g = 83 „
47 „ : 0,19 g = 63 „

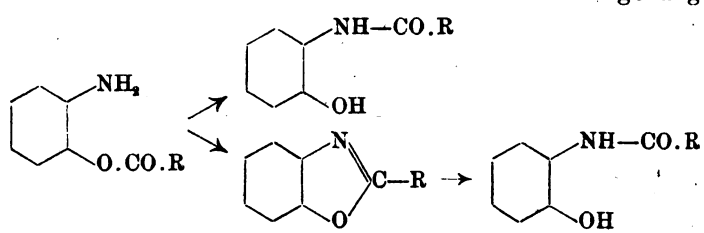
Es mögen nun noch einige *Bemerkungen zu Tabelle I* und *II* folgen, in der die Resultate dieser Aufspaltungen graphisch dargestellt sind. Die aus irgendeinem Grunde nicht streng vergleichbaren Versuche sind zur Kennzeichnung mit gestrichelten Kurven eingetragen. Eine Überschneidung gegen das Ende der Isobutyl- und Cyclohexylkurve deutet den Einfluß kleiner Versuchsfehler an, auf den gleichen Umstand ist wohl der abnorme Anfangsverlauf der Tertiärbutylkurve zurückzuführen; die wesentlichen Folgerungen der Versuchsreihe werden dadurch ersichtlich nicht berührt. Da für Tabelle II eine kleinere Einheit der Abscissenachse gewählt werden mußte, wurde zum Vergleich die Tertiärbutyl-Kurve, die sich von den aliphatischen am meisten dem aromatischen Typus nähert, mit in die Tabelle II aufgenommen.

Digitized by Google

Soll bei künftigen Versuchen die Genauigkeit erhöht werden, so wird es insbesondere nötig sein, die Reaktionsgeschwindigkeit der aromatischen Derivate zu erhöhen, was durch den Einfluß geeigneter Lösungsmittel leicht zu erreichen sein wird. Dafür spricht das Resultat eines Versuches, bei dem 0,40 g Phenylbenzoxazol mit 4 ccm starker Salzsäure (der bei den bisher beschriebenen Versuchen üblichen Menge) *und 20 ccm Alkohol* auf dem Wasserbad erhitzt wurden, wobei nach 12stündiger Dauer nur 0,80 g = 20 Proz. unveränderter Base zurückerhalten wurden. Der Versuch ist, gleichfalls mit gestrichelter Kurve, in Tabelle II eingetragen, aus der so der ganz enorme Einfluß der veränderten Reaktionsbedingungen deutlich hervorgeht. Dieser Versuch war angestellt worden als Beitrag zur Frage der direkten, d. h. nicht über Benzoxazole führenden.

Umwandlung von O-Acylaminophenolen in die N-acylierten Isomeren.

Da nämlich bei der Reduktion von orthonitrierten Phenolestern wiederholt außer den Benzoxazolen nicht *O*-Acylaminophenol, wohl aber *N*-Acylaminophenol erhalten wurde, hat man für des letzteren Entstehen die Aufspaltung der cyclischen Base verantwortlich gemacht[1]), eine Anschauung, die von Einhorn[2]) umgestoßen wurde, der eine — mindestens teilweise — direkte Umlagerung



[1]) S. insbesondere Böttcher, Umlagerung vermittelst der Anhydroverbindung, Ber. d. d. chem. Ges. 16, 629 (1883).

[2]) Diese Annalen 311, 34 ff. (1900), daselbst auch ältere Literatur über diese Frage.

Digitized by Google

des O-Acyl- in das N-Acylaminophenolderivat annimmt, während allerdings ein mehr oder minder großer Teil in das Oxazol überginge, das seinerseits gespalten werden könne. Diese Meinung stützt sich besonders auf Versuche, bei denen o-Nitrobenzoylphenol in Eisessig oder Alkohol bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur mit Zinnchlorür und Salzsäure reduziert und wobei ein Gemisch von 1 Tl. N-Benzoylaminophenol mit 2 Tln. Phenylbenzoxazol erhalten wurde. Da nun dieses „beim Eindunsten von 0,5 g mit alkoholischer Salzsäure auf dem Wasserbade bis fast zur Trockne nur eine Spur des N-Benzoylaminophenols liefert", also nicht ein Drittel des Reaktionsproduktes durch Aufspaltung erhalten sein könne, kommt Einhorn zu genannter Ansicht. Dieses „Eindunsten" einer so kleinen Menge[1]) wird aber sicherlich viel kürzere Zeit in Anspruch genommen haben, als die leider nicht näher beschriebene Reduktion des o-Nitrobenzoylphenols. Nachdem nun mein oben angeführter Versuch gezeigt hat, daß die Geschwindigkeit der Spaltung des Phenylbenzoxazols in Alkohol durchaus von der Größenordnung der *aliphatisch* substituierter Benzoxazole in wäßriger Säure ist, hat der Einhornsche Befund nichts auffälliges mehr; für die direkte Umlagerung eines O-Acylaminophenols in das N-substituierte Isomere fehlt vorläufig jeder strenge Beweis.

In dieser Feststellung bestärken mich eine Anzahl von weiteren Angaben in der zitierten Arbeit von Einhorn, insbesondere auch der Umstand, daß bei *Acetyl*aminophenolen der Bruchteil an N-Acylderivat gewöhnlich größer ist als bei den entsprechenden Benzoylverbindungen. Nach meinen Versuchen wäre das auch durchaus zu erwarten. Ich möchte schließlich in diesem Zusammenhang darauf hinweisen, daß zu der von Auwers[2]) und seinen Mitarbeitern gefundenen Wanderung eines

[1]) 0,5 g !!

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 1297 (1914) und früher.

Digitized by Google

Acyls vom Phenolsauerstoff zum Hydrazinstickstoff zwar die *Acetyl*gruppe (wenigstens unter speziellen Substitutionsverhältnissen), nicht aber die *Benzoyl*gruppe befähigt ist.

Für den Augenblick diese Versuche abschließend, möchte ich nicht verfehlen, den Direktionen der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen, und der Farbwerke, vorm. Meister, Lucius und Brünig, Höchst a.M., für die Überlassung wertvoller Ausgangsmaterialien, durch die sie vorliegende Arbeit gefördert haben, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Über Beziehungen zwischen Konstitution und physikalischen Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen der Benzolreihe;

von *K. v. Auwers.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingelaufen am 26. März 1919.)

In einer früheren Arbeit[1]) ist gezeigt worden, daß von isomeren Benzolderivaten mit einer „aktuellen" Konjugation, wie z. B. *Aldehyden*, *Ketonen* und *Säureestern*, die *ortho*-Verbindungen die niedrigsten, die *para*-Körper die höchsten spektrochemischen Exaltationen besitzen. Der Eintritt eines Alkyls in das Molekül der Stammsubstanz beeinflußt also deren optischen Charakter je nach der Stellung, die es wählt, in verschiedener Weise. Die Unterschiede zwischen den *ortho*- und *meta*-Derivaten sind verhältnismäßig gering, wogegen die Exaltationen der *para*-Verbindungen so bedeutend sind, daß sie praktisch für die Zwecke der Ortsbestimmung verwendet werden können.

[1]) Diese Annalen 408, 214 (1915).

Digitized by Google

Gleichzeitig wurde damals erwähnt, daß nach den bislang vorliegenden Beobachtungen bei Benzolderivaten ohne eine aktuelle Konjugation, also beispielsweise bei den Kohlenwasserstoffen sowie den Phenolen und deren Äthern, ähnliche charakteristische Unterschiede der Ortsisomeren nicht bestehen oder so gering sind, daß sie praktisch keine Bedeutung besitzen.

Inzwischen[1]) gelang es nachzuweisen, daß die physikalischen Konstanten von hydroaromatischen Verbindungen aller Art in enger Beziehung zu deren Konstitution stehen. Zwar handelt es sich auch hier bei isomeren Körpern nur um kleine Verschiedenheiten, aber diese liegen sicher außerhalb der Fehlergrenzen und gestatten die Aufstellung einiger Regeln von anscheinend allgemeiner Gültigkeit.

Dies gab Anlaß zu prüfen, wie die Dinge bei den aromatischen Verbindungen, in erster Linie den Benzolderivaten, liegen. Im folgenden soll zunächst über die bei einfachen *Kohlenwasserstoffen* erzielten Ergebnisse berichtet werden.

Die praktisch und theoretisch gleich interessante Frage, ob *ortsisomere Kohlenwasserstoffe* in ihrer Molrefraktion und -Dispersion nennenswerte Unterschiede aufweisen, ist schon wiederholt erörtert und in verschiedenem Sinne beantwortet worden. Landolt und Jahn[2]) stellten fest, daß für Strahlen von unendlich großer Wellenlänge das Brechungsvermögen der Isomeren unzweifelhaft sehr verschieden ist, und neigten daher zu der Ansicht, daß auch die kleinen Unterschiede in den Molrefraktionen, die sich aus den Brechungsindices für die Strahlen des sichtbaren Spektrums für manche isomere Kohlenwasserstoffe ergeben hatten, real seien, d. h. nicht von Zufälligkeiten herrühren, sondern durch die Verschiedenheit der Struktur bedingt seien. Brühl[3]) dagegen vertrat den entgegengesetzten Standpunkt, und da das Beobachtungs-

[1]) Diese Annalen **410**, 287 (1915).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 289 (1892).
[3]) Journ. prakt. Chem. [2] **50**, 151 (1894).

Digitized by Google

material in der Tat für sichere Schlüsse nicht ausreichte, hat Eisenlohr in seinem bekannten Werk[1]) diese Frage offen gelassen.

Präparate.

Um zu einer Entscheidung zu gelangen, mußte man eine genügende Anzahl homologer und isomerer Kohlenwasserstoffe in möglichster Reinheit darstellen und sorgfältig untersuchen. Erwünscht war es ferner, wenigstens von einem Teil dieser Körper, Proben nach verschiedenen Methoden zu bereiten, damit nicht Verunreinigungen das Ergebnis der Untersuchung einseitig beeinflußten. Auch ließ sich nur auf diese Weise feststellen, ob etwaige Unterschiede in den Konstanten isomerer Kohlenwasserstoffe größer waren als die Abweichungen, die möglicherweise verschiedene Präparate ein und desselben Körpers aufweisen konnten.

Untersucht wurden *Benzol*, *Toluol*, *Äthylbenzol*, *Propyl-* und *Isopropylbenzol*; ferner die *drei isomeren Äthyl-*, *Propyl-* und *Isopropyltoluole*; das *p-Diäthylbenzol*; die *drei Trimethylbenzole*; endlich das *1,2,3,4-Tetramethylbenzol* (Prehnitol), sowie das *1,2,5-Trimethyl-4-äthyl-* und das *1,3,5-Trimethyl-2-äthylbenzol*. Die richtige Vergleichsubstanz zu dem asymmetrischen und symmetrischen Trimethyläthylderivat wäre anstatt des *Prehnitols* eine entsprechende *vic.* Trimethyläthylverbindung gewesen, doch wäre ihre Darstellung so kostspielig gewesen, daß darauf verzichtet wurde. Es durfte dies um so eher geschehen, als der Ersatz eines Methyls durch Äthyl oder umgekehrt in den Konstanten — abgesehen vom Siedepunkt — kaum zum Ausdruck kommt.

Zum Aufbau der einzelnen Verbindungen diente in vielen Fällen die Fittigsche Methode. Das erforderliche *Brombenzol* wurde aus thiophenfreiem Benzol dargestellt; desgleichen das *p-Dibrombenzol*. o- und p-*Bromtoluol* gewann man aus den entsprechenden chemisch reinen Tolui-

[1]) Spektrochemie org. Verbind. S. 165 (1912).

Digitized by Google

dinen. Dabei blieb die Ausbeute an *ortho*-Verbindung regelmäßig beträchtlich hinter der an *para*-Derivat zurück, obwohl alle für die Umwandlung von Diazoverbindungen in Bromide vorgeschlagenen Verfahren nach einander angewandt wurden. Da die Ausbeute besonders durch die gleichzeitige Entstehung von *o-Kresol* herabgedrückt wurde, versuchte man die Bildung dieses Nebenproduktes dadurch zurückzudrängen, daß man in stark bromwasserstoffsaurer Lösung arbeitete, jedoch ohne wesentlichen Erfolg. Auch der Umweg über das Diazoperbromid erwies sich als zwecklos, da bei dieser Arbeitsweise regelmäßig neben dem gewünschten Bromtoluol höher bromierte Produkte entstanden.

Die gleichen Erfahrungen, nur in sehr verstärktem Maße, wurden bei der Überführung des *vic.* o-Xylidins in das *vic. o-Bromxylol* gemacht. Hier bildeten sich trotz aller Abänderungen der Arbeitsweise stets so reichliche Mengen von Xylenol, daß für die Bereitung größerer Mengen des Bromids dieser Weg kaum in Frage kommt.

Glücklicherweise verläuft die Darstellung der *Jodide* aus den Aminen, auch wo die Gewinnung der Bromide Schwierigkeiten bereitet, glatt; es wurde daher an Stelle des Bromxylos das Jodderivat verwendet, und z. T. auch das o-Bromtoluol durch das Jodid ersetzt. In allen Fällen empfiehlt es sich jedoch, ein Halogenderivat, das über die Diazoverbindung gewonnen ist, in ätherischer Lösung mehrfach mit Lauge durchzuschütteln, damit sicher jede Beimengung von Phenol entfernt wird.

Was den Verlauf der Fittigschen Synthesen betrifft, so wurde die vielfach gemachte Erfahrung bestätigt, daß die homologen primären Alkylhaloide weit rascher und glatter reagieren als Jodmethyl. Äthyl- und Propylderivate lassen sich daher regelmäßig ohne Schwierigkeit in vorzüglicher Reinheit und guter Ausbeute nach dieser Methode gewinnen. Dagegen wird bei der Verwendung von Jodmethyl ebenso regelmäßig ein mehr oder weniger beträchtlicher Teil des Bromids oder Jodids im Laufe

Digitized by Google

der sich langsam abspielenden Umsetzung reduziert, und man erhält daher stets ein Gemisch des gewünschten Kohlenwasserstoffs mit einem niedrigeren Homologen. Schon Fittig und Jannasch ist dieser Übelstand aufgefallen, doch hat man bis jetzt anscheinend noch kein Mittel gegen ihn gefunden. Wie weit die Vermutung zutrifft, daß der zur Reduktion nötige Wasserstoff dem meist als Verdünnungsmittel verwandten Äther entstamme, ist fraglich, denn die Reduktion tritt auch bei Anwendung von Benzol statt Äther ein.

Für die Praxis folgt aus dem Angegebenen, daß man für den Aufbau von Methylverbindungen nach Fittig reichliche Mengen der Ausgangsmaterialien in Arbeit nehmen muß, damit man das Reaktionsgemisch genügend oft durchfraktionieren kann. Natürlich sind die Ausbeuten an reinem Endprodukt entsprechend gering, wenn nicht gar noch ein Zweifel an seiner Reinheit übrig bleibt.

Weit glatter und einfacher erhält man in vielen Fällen die reinen Kohlenwasserstoffe, wenn man sie nicht aufbaut, sondern durch *Abbau ihrer Amidoderivate* herstellt. Die Zersetzung der Diazoverbindungen nach der Friedländerschen Methode liefert nach den vorliegenden Erfahrungen die Kohlenwasserstoffe stets in befriedigender Ausbeute und recht reinem Zustand, denn schon die Rohprodukte besitzen einen scharfen Siedepunkt, und nach einmaliger Rektifikation sind die Körper vollkommen rein. Dieser Weg ist daher stets zu empfehlen, wenn die betreffenden Basen leicht zugänglich und nicht zu kostbar sind, solange es sich nicht um die Darstellung großer Mengen der Kohlenwasserstoffe handelt. Bei der vorliegenden Untersuchung wurde er besonders zur Gewinnung von Kontrollpräparaten benutzt; als Ausgangsmaterialien dienten dabei entweder die reinen krystallisierten Basen, wie z. B. das Pseudocumidin, oder Präparate, die aus den reinen Acetylverbindungen der Basen gewonnen worden waren, also auch die Gewähr der Reinheit boten.

Digitized by Google

Eine dritte Methode, die wiederholt zur Darstellung der Kohlenwasserstoffe angewandt wurde, bestand in der Reduktion passender Ketone mit amalgamiertem Zink und Salzsäure nach Clemmensen. Da die Ketone sich nach dem ursprünglichen oder zweckmäßig abgeänderten Friedel-Craftsschen Verfahren meist leicht rein darstellen lassen, und die Reduktion glatt verläuft, kann diese Arbeitsweise mit Vorteil für die Gewinnung von Kohlenwasserstoffen mit Äthylgruppen oder längeren Seitenketten benutzt werden. Ketone, die nicht unmittelbar nach Friedel-Crafts erhältlich sind, vor allem also *meta*-Verbindungen, können auf Umwegen dargestellt werden, beispielsweise das m-Tolyläthylketon und seine höheren Homologen aus dem m-Toluylaldehyd mit Hilfe von Grignardschem Reagenz und nachfolgender Oxydation des entstandenen Carbinols. In solchen Fällen führt jedoch die Fittigsche Synthese rascher zum Ziele, und es hängt im wesentlichen von dem Preise der verschiedenen Ausgangsmaterialien ab, welcher Weg im einzelnen Fall vorzuziehen ist.

Bei der Darstellung der Kohlenwasserstoffe nach Clemmensen kommen zwei Möglichkeiten der Verunreinigung in Betracht. Erstens kann dem Reaktionsprodukt ein Rest von unverändertem Keton oder etwas Carbinol beigemengt sein. Liegt dieser Verdacht vor, so kann man entweder die Reduktion wiederholen, oder man entfernt, wenn es sich nur um geringe Mengen handelt, das Keton als Oxim oder Semicarbazon. Etwa vorhandenes Carbinol wird bei der Rektifikation über Natrium zurückgehalten.

Zweitens kann durch die kochende Salzsäure aus einem Teil des Ketons der Säurerest abgespaltet werden, so daß man ein Gemisch zweier Kohlenwasserstoffe erhält. Diese Gefahr liegt aber praktisch anscheinend nur dann vor, wenn der Säurerest sich zwischen zwei Alkylen befindet, also beispielsweise bei den Ketoderivaten des Mesitylens, denn es ist aus den Untersuchungen von

Digitized by Google

Klages und Lickroth[1]) bekannt, daß Acyle in dieser Stellung verhältnismäßig leicht durch Säuren herausgeworfen werden. Tatsächlich trat diese Spaltung ein, als *Acetomesitylen* mit Zink und konz. Salzsäure gekocht wurde; sie unterblieb jedoch, als die Reduktion mit verdünnterer Säure durchgeführt wurde. Bei anderen Ketonen wurde sie überhaupt nicht beobachtet. Im übrigen ist die Möglichkeit einer geringfügigen Spaltung bedeutungslos, da die etwa entstandene kleine Menge des fremden Kohlenwasserstoffs infolge seines erheblich tieferen Siedepunktes bei der Rektifikation des Rohproduktes leicht entfernt werden kann.

Einige wenige Präparate von Kohlenwasserstoffen wurden durch trockne Destillation von Kalksalzen mit Kalk oder durch Erhitzen der Sulfosäure mit Salzsäure im Rohr gewonnen. Hierzu ist nichts Besonderes zu bemerken.

Beobachtungsmaterial.

Die in der folgenden Tabelle gegebenen Zahlen stellen die Mittelwerte dar, die sich aus meinen Beobachtungen an den oben besprochenen Präparaten ergeben. Daß die Einzelwerte von diesen Zahlen sehr wenig abweichen, ergibt sich aus der Zusammenstellung der gesamten Beobachtungen im experimentellen Teil dieser Arbeit. Dort sind auch die vertrauenswürdigsten Literaturangaben über die Konstanten der untersuchten Kohlenwasserstoffe zusammengestellt, damit sie zum Vergleich dienen können.

Die Siedepunkte sind unter gewöhnlichem Druck, dessen geringe Schwankungen unberücksichtigt blieben, mit abgekürzten Thermometern bestimmt worden; der Quecksilberfaden befand sich entweder ganz oder annähernd vollständig im Dampf. Die Destillationen wurden unter möglichst gleichen Bedingungen vorgenommen; die beobachteten Siedepunkte dürften bis auf 1^0 genau sein.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 32, 1551 (1899).

Digitized by Google

Die Werte von d_4^{20} und n_D^{20} sind im allgemeinen bis auf 1 Einheit der letzten Derivate zuverlässig; nur in vereinzelten Fällen ist die Unsicherheit ein wenig größer.

Von den refraktometrischen Konstanten werden in der Tabelle nur die für Vergleichzwecke in erster Linie

Name	Sp.	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$
Benzol	80°	0,880	1,502	−0,19	−0,22	+ 6%	+ 7%
Toluol	109°–110°	0,866	1,496	+0,16	+0,15	+10%	+11%
Äthylbenzol	135°–136°	0,866	1,496	+0,19	+0,18	+11%	+12%
Propylbenzol	158°–159°	0,862	1,492	+0,20	+0,18	+10%	+11%
Isopropylbenzol . . .	153°	0,864	1,493	+0,21	+0,19	+12%	+14%
o-Xylol	142°	0,879	1,505	+0,23	+0,21	+12%	+14%
m- „	136°	0,865	1,497	+0,35	+0,34	+14%	+16%
p- „	135°–136°	0,861	1,496	+0,41	+0,40	+14%	+17%
o-Äthyltoluol	164°–165°	0,881	1,504	+0,18	+0,18	+14%	+14%
m- „	162°	0,867	1,498	+0,32	+0,32	+15%	+16%
p- „	161°–162°	0,863	1,496	+0,37	+0,38	+15%	+17%
o-Propyltoluol	184°	0,874	1,500	+0,24	+0,22	+12%	+13%
m- „	182°	0,862	1,495	+0,42	+0,41	+16%	+17%
p- „	182°–183°	0,861	1,495	+0,51	+0,50	+17%	+19%
o-Cymol	175°–176°	0,876	1,500	+0,20	+0,19	+13%	+13%
m- „	175°	0,860	1,493	+0,35	+0,34	+14%	+15%
p- „	175°–176°	0,857	1,490	+0,34	+0,33	+12%	+14%
p-Diäthylbenzol	183°	0,865	1,497	+0,43	+0,44	+17%	+18%
Hemellithol	175°–176°	0,895	1,513	+0,17	+0,17	+14%	+16%
Pseudocumol	169°	0,876	1,505	+0,38	+0,38	+18%	+18%
Mesitylen	165°–166°	0,862	1,497	+0,47	+0,47	+16%	+17%
1,2,3,4-Tetramethylbenzol	203°–204°	0,901	1,519	+0,24	+0,24	+16%	+18%
1,2,5-Trimethyl-4-äthylbenzol	211°	0,883	1,509	+0,41	+0,41	+18%	+20%
1,3,5-Trimethyl-2-äthylbenzol	210°	0,886	1,511	+0,46	+0,47	+20%	+22%

Digitized by Google

wichtigen Werte der *spezifischen* Exaltationen gegeben; die übrigen Werte, namentlich auch die Überschüsse der *molekularen* Refraktion und Dispersion finden sich im experimentellen Teil.

Die Konstanten der *ortho-* und *vic.*-Derivate sind der besseren Übersicht halber durch stärkeren Druck hervorgehoben.

Ergebnisse.

Ein Vergleich der 24 Kohlenwasserstoffe der Tabelle läßt das wesentliche Ergebnis der Untersuchung, die *Sonderstellung der Verbindungen mit orthoständigen Seitenketten*, klar hervortreten.

Man sieht zunächst, daß sich durch den Eintritt eines Substituenten die Depression der spezifischen Refraktion des Benzols in einen kleinen Überschuß verwandelt und die schwache Erhöhung seines Zerstreuungsvermögens etwas gesteigert wird. Die Länge der Seitenkette beeinflußt dabei nur den Siedepunkt wesentlich, die übrigen Konstanten der homologen Kohlenwasserstoffe werden davon kaum berührt.

Tritt ein weiterer Substituent in *meta-* oder *para-*Stellung hinzu, oder besitzt der Kohlenwasserstoff eine größere Anzahl von Seitenketten in verteilter Anordnung, so findet ein weiteres leichtes Anwachsen der Exaltationen statt, denn der Überschuß des spezifischen Brechungsvermögens steigt von knapp + 0,2 im Mittel auf + 0,4, und die Exaltation der Dispersion erhöht sich von + 11—12 Proz. auf + 16—17 Proz. im Mittel. Dabei weisen wiederum sämtliche Konstanten dieser isomeren und homologen Verbindungen, vom Siedepunkt abgesehen, eine bemerkenswerte Gleichartigkeit auf; nur die Tetraderivate besitzen eine höhere Dichte und einen größeren Brechungsindex.

Aus dieser Einförmigkeit heben sich sämtliche *ortho-* und *vic.* Derivate scharf ab, denn Dichte und Brechungsindex sind bei ihnen beträchtlich höher als bei den Iso-

Digitized by Google

meren, die Exaltationen im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen dagegen geringer. Namentlich in der Refraktion tritt dies deutlich hervor, denn der Überschuß ist nur ebenso groß wie bei den Kohlenwasserstoffen mit *einer* Seitenkette, nämlich + 0,2 im Mittel. Die Unterschiede im Zerstreuungsvermögen sind geringer und nicht überall vorhanden. Die Siedepunkte liegen bei den *ortho*-Verbindungen beider Art fast immer höher als bei den Isomeren, wenn auch vielfach nur wenig; nur bei den Cymolen ist dieser Unterschied nicht vorhanden.

Besonders schön läßt sich der Einfluß der Ortsisomerie auf die Konstanten bei den *Trimethylbenzolen* verfolgen, denn mit dem stufenweisen Auseinanderrücken der Seitenketten vom Hemellithol über das Pseudocumol zum Mesitylen sinken entsprechend Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex, während umgekehrt die Überschüsse der spezifischen Refraktion in ähnlicher Weise steigen.

Die Abweichungen in den Eigenschaften der *ortho-* und *vic.* Verbindungen gegenüber denen ihrer Isomeren sind weit größer als die kleinen Unterschiede, die man an den Präparaten verschiedener Darstellung ein und derselben Substanz beobachtet, sofern es sich um sorgfältig gereinigte Proben und genaue Bestimmungen handelt. Dies geht nicht nur aus den eigenen Versuchen, sondern auch aus den Angaben anderer Beobachter hervor. Die eingangs erwähnte Streitfrage ist daher im Sinne von Landolt und Jahn entschieden worden, allerdings mit der Einschränkung, daß die unzweifelhaft vorhandenen konstitutiven Einflüsse auf das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen ortsisomerer aromatischer Kohlenwasserstoffe sich nur bei den Verbindungen mit benachbarten Seitenketten mit Sicherheit bemerkbar machen, während sie bei *meta-* und *para*-Verbindungen nur Unterschiede hervorrufen, die innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungen liegen.

Neben ihrem theoretischen Interesse kommt den festgestellten gesetzmäßigen Beziehungen auch eine ge-

Digitized by Google

wisse *praktische* Bedeutung zu. Hat man von einem aromatischen Kohlenwasserstoff Siedepunkt, Dichte und Brechungsindex bestimmt und aus letzteren beiden die Werte für d_4^{20}, n_D^{20} und $E\Sigma_D$ berechnet, so hat man 4 Größen, die in vielen Fällen ausreichen, um die Verbindung eindeutig zu bestimmen, in anderen aber nur noch die Frage offen lassen, ob ein bestimmtes *meta-* oder *para*-Derivat vorliegt. Beispiele hierfür an der Hand der Zahlen der oben stehenden Tabelle zu geben, dürfte überflüssig sein.

Bietet die Herkunft des fraglichen Kohlenwasserstoffs gar keinen Anhalt für seine Strukturmöglichkeiten, so wird man allerdings geneigt sein, den aus seinen Konstanten gezogenen Schluß auf chemischem Wege zu bestätigen und für die Entscheidung zwischen *meta-* und *para*-Form ist dies stets erforderlich. In den häufigeren Fällen, wo es sich nach der Bildungsweise des Körpers von vornherein nur um wenige bestimmte Formeln handeln kann, ist dagegen eine sichere Auswahl auf Grund der physikalischen Konstanten allein oftmals möglich, wovon ich mich bei verschiedenen Untersuchungen zur Genüge überzeugt habe.

Ein Punkt darf dabei freilich nie vergessen werden. Eine „physikalische" Konstitutionsbestimmung setzt im allgemeinen einen höheren Grad von Reinheit der zu untersuchenden Substanz voraus, als dies für die chemische Prüfung erforderlich zu sein pflegt, und bei Gemischen versagt sie vielfach in Fällen, in denen die chemische Scheidekunst noch die einzelnen Bestandteile zu ermitteln vermag. Bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen liegen in dieser Hinsicht begreiflicherweise die Verhältnisse für die physikalische Methode nicht gerade günstig, da es sich bei ihnen um nicht sehr große Unterschiede in den Konstanten handelt. Man muß daher besondere Sorgfalt auf die Reinigung der Präparate verwenden, um sich vor Fehlschlüssen zu sichern.

Digitized by Google

Experimentelles.

Im folgenden sind die einzelnen Beobachtungen zusammengestellt, soweit sie die Grundlage für die Zahlen der Tabelle im allgemeinen Teil bilden. Die Dichten sind auf den luftleeren Raum bezogen.

Von den Arbeiten anderer Forscher sind in erster Linie diejenigen berücksichtigt worden, die vollständige refraktometrische Untersuchungen aromatischer Kohlenwasserstoffe enthalten. Es sind dies namentlich Arbeiten von Landolt und Jahn, sowie von Perkin sen.; dazu kommen noch vereinzelte Bestimmungsreihen von Brühl und von K. Müller und mir. Aus den Angaben dieser Forscher sind die Werte für d_4^{20}, n_D^{20}, M_α, M_D, $M_\beta - M_\alpha$ und $M_\gamma - M_\alpha$ berechnet und mitgeteilt worden. Diese Zahlen sollen den Grad der Übereinstimmung erkennen lassen, der zwischen den Beobachtungen der verschiedenen Forscher an Präparaten verschiedener Darstellung herrscht; er ist fast in allen Fällen sehr befriedigend. Bei der Ableitung der Werte von EM und $E\Sigma$ sind jedoch diese älteren Beobachtungen nicht mitverwertet worden, diese Zahlen sind vielmehr die Mittelwerte, die sich lediglich aus den neuen Bestimmungen ergeben. Übrigens ergeben sich fast identische Werte für EM und $E\Sigma$, wenn man das Mittel aus allen angeführten Refraktions- und Dispersionswerten bildet, da ja die Einzelbestimmungen nur wenig voneinander abweichen.

Vereinzelte Beobachtungen anderer Forscher, die zum Vergleich nützlich erschienen, sind in Fußnoten beigefügt worden.

Über die Darstellung der einzelnen Präparate sind im allgemeinen keine näheren Angaben gemacht, da sie meist nach allbekannten Methoden gewonnen wurden. Bemerkt sei, daß alle Fittigschen Synthesen in Gegenwart von Äther vorgenommen wurden; ferner daß sämtliche Präparate mehrfach über Natrium rektifiziert wurden und nach den verschiedenen Prüfungen keine nachweis-

Digitized by Google

baren Verunreinigungen enthielten. Landolt und Jahn sagen über die Herkunft der von ihnen untersuchten Präparate nichts; bei den Präparaten der anderen Forscher finden sich dagegen kurze Angaben über Darstellung und Reinigung.

Bei der Herstellung einzelner Präparate sind mir verschiedene Studierende behilflich gewesen, doch habe ich die endgültige Reinigung und die Bestimmungen stets selber vorgenommen. Eine Reihe von Kontrollbestimmungen sind von Frl. A. Wennerberg ausgeführt worden; da sie mit meinen Beobachtungen nahezu übereinstimmen, sehe ich von ihrer Wiedergabe ab, um das Zahlenmaterial nicht allzu sehr zu häufen.

Benzol, 78,05.

I. Käufliches Präparat thiophenfreien Benzols aus Benzoesäure.

Siedep. = 80°. — $d_4^{12,3} = 0{,}8867$. — $d_4^{20} = 0{,}880$. — $n_\alpha = 1{,}50119$, $n_D = 1{,}50565$, $n_\beta = 1{,}51817$, $n_\gamma = 1{,}52867$ bei 12,3°. — $n_D^{20} = 1{,}5022$.

II. Landolt und Jahn[1]): $d_4^{20} = 0{,}880$. — $n_D^{20} = 1{,}5020$.

III. Perkin sen.[2]): Aus Benzoesäure; über Phosphorpentoxyd destilliert. — $d_4^{20} = 0{,}882$. — $n_D^{20} = 1{,}5035$.[3])

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_6H_6		26,09	26,31	0,70	1,11
Gef.	I.	25,94	26,14	0,74	1,19
	II.	25,93	26,15	0,74	1,19
	III.	25,92	26,13	0,74	1,19
	EM	− 0,15	− 0,17	+ 0,04	+ 0,08
	EΣ	− 0,19	− 0,22	+ 6%	+ 7%

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **10**, 303 (1892).
[2]) Journ. chem. Soc. **77**, 273 (1900).
[3]) R. Schiff [diese Annalen **220**, 91 (1883)]: $d_4^{20} = 0{,}880$.

Digitized by Google

Toluol, 92,06.

I. Besonders gereinigtes Kahlbaumsches Präparat; frei von Thiophenverbindungen.

Siedep. = 109—110°. — $d_4^{16,36} = 0{,}8684$. — $d_4^{20} = 0{,}866$. — $n_\alpha = 1{,}49365$, $n_D = 1{,}49782$, $n_\beta = 1{,}50967$, $n_\gamma = 1{,}51970$ bei 16,35°. — $n_D^{20} = 1{,}4962$.

II. Landolt und Jahn (a. a. O.): $d_4^{20} = 0{,}866$. — $n_D^{20} = 1{,}4968$.

III. Perkin sen. (a. a. O.): Aus reinem p-toluolsulfosaurem Kalium; über Phosphorpentoxyd destilliert. — $d_4^{20} = 0{,}868$. — $n_D^{20} = 1{,}4983$.[1])

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_7H_8		30,69	30,92	0,77	1,23
Gef.	I.	30,84	31,06	0,85	1,37
	II.	30,80	31,06	0,86	1,36
	III.	30,80	31,04	0,85	1,36
EM		+0,15	+0,14	+0,08	+0,14
EΣ		+0,16	+0,15	+10%	+11%

Äthylbenzol, 106,08.

I. Aus reinem Brombenzol, Bromäthyl und Natrium.

Siedep. = 135—136°. — $d^{14,5} = 0{,}8708$. — $d_4^{20} = 0{,}866$. — $n_\alpha = 1{,}49423$, $n_D = 1{,}49828$, $n_\beta = 1{,}50953$, $n_\gamma = 1{,}51904$ bei 14,5°. — $n_D^{20} = 1{,}4960$.

II. Landolt und Jahn (a. a. O.): $d_4^{20} = 0{,}870$. — $n_D^{20} = 1{,}4970$.

III. Perkin sen. (a. a. O., S. 274): Aus dem Kaliumsalz der p-Sulfosäure. — $d_4^{20} = 0{,}868$. — $n_D^{20} = 1{,}4968$.[2])

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{10}		35,28	35,54	0,84	1,34
Gef.	I.	35,48	35,73	0,93	1,50
	II.	35,36	35,64	0,93	1,49
	III.	35,45	35,70	0,92	1,49
EM		+ 0,20	+ 0,19	+ 0,09	+ 0,16
EΣ		+ 0,19	+ 0,18	+ 11%	+ 12%

[1]) R. Schiff (a. a. O.): $d_4^{20} = 0{,}865$. — Cohen [Tabl. Ann. I 595 (1910)]: $d_4^{20} = 0{,}865$.

[2]) R. Schiff (a. a. O., S. 92): $d_4^{20} = 0{,}868$.

Digitized by Google

Propylbenzol, 120,10.

I. Aus reinem Brombenzol, Propylbromid und Natrium.

Siedep. = 158—159°. — $d_4^{12,25} = 0{,}8681$. — $d_4^{20} = 0{,}862$. — $n_\alpha = 1{,}49176$, $n_D = 1{,}49549$, $n_\beta = 1{,}50630$, $n_\gamma = 1{,}51533$ bei 12,25°. — $n_D^{20} = 1{,}4920$.

II. Landolt und Jahn (a. a. O.): $d_4^{20} = 0{,}862$. — $n_D^{20} = 1{,}4923$.

III. Perkin sen. (a. a. O., S. 274): Aus der Sulfosäure; über Phosphorpentoxyd destilliert. — $d_4^{20} = 0{,}862$. — $n_D^{20} = 1{,}4927$.[1]

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{12}		39,88	40,16	0,91	1,46
Gef.	I.	40,12	40,38	1,00	1,62
	II.	40,04	40,39	1,07	1,68
	III.	40,09	40,37	1.00	1,63
EM		+ 0,24	+ 0,22	+ 0,09	+ 0,16
EΣ		+ 0,20	+ 0,18	+ 10 %	+ 11 %

Isopropylbenzol (Cumol), 120,10.

I. Aus Cuminsäure durch Destillation mit Kalk.

Siedep. = 152,8—153,4°. — $d_4^{16,8} = 0{,}8662$. — $d_4^{20} = 0{,}864$. — $n_\alpha = 1{,}49063$, $n_D = 1{,}49441$, $n_\beta = 1{,}50539$, $n_\gamma = 1{,}51466$ bei 16,8°. — $n_D^{20} = 1{,}4930$.

II. Landolt und Jahn (a. a. O.): $d_4^{20} = 0{,}862$. — $n_D^{20} = 1{,}4925$.

III. Perkin sen.[2]): Aus cuminsaurem Barium; darauf mit Schwefelsäure und Chromsäure gereinigt und über Phosphorpentoxyd destilliert. — $d_4^{20} = 0{,}863$. — $n_D^{20} = 1{,}4923$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{12}		39,88	40,16	0,91	1,46
Gef.	I.	40,13	40,39	1,02	1,66
	II.	40,08	40,41	1,00	1,61
	III.	40,04	40,32	1,00	1,61
EM		+ 0,25	+ 0,23	+ 0,11	+ 0,20
EΣ		+ 0,21	+ 0,19	+ 12 %	+ 14 %

[1]) R. Schiff (a. a. O., S. 93): $d_4^{20} = 0{,}862$. — Eykman [Rec. trav. chim. 12, 175 (1893)]: $d_4^{20} = 0{,}862$. — Kishner (Zentralbl. 1913, II, 2130): $d_4^{20} = 0{,}862$, 0,860.

[2]) Journ. chem. Soc. 69, 1194 (1896).

Digitized by Google

o-Xylol, 106,08.

I. Käufliches Präparat; über Natrium rektifiziert.

Siedep. = 142—142,5°. — $d_4^{17,9}$ = 0,8798. — d_4^{20} = 0,878. — n_α = 1,50090, n_D = 1,50491, n_β = 1,51668, n_γ = 1,52659 bei 17,9°. — n_D^{20} = 1,5040.

II. Aus o-Jodtoluol, Jodmethyl und Natrium in warmer ätherischer Lösung.

Siedep. = 142°. — $d_4^{16,1}$ = 0,8825. — d_4^{20} = 0,879. — n_α = 1,50248, n_D = 1,50664, n_β = 1,51846, n_γ = 1,52838 bei 16,1°. — n_D^{20} = 1,5049.

III. Aus reinem *vic.* o-Xylidin über die Diazoverbindung.

Siedep. = 142—143°. — $d_4^{15,5}$ = 0,8837. — d_4^{20} = 0,880. — n_α = 1,50368, n_D = 1,50777, n_β = 1,51960, n_γ = 1,52958. bei 15,5°. — n_D^{20} = 1,5057.

IV. Landolt und Jahn (a. a. O.): d_4^{20} = 0,880. — n_D^{20} = 1,5055.

V. Brühl[1]): Präparat von Kahlbaum; über Natrium rektifiziert. — d_4^{20} = 0,879. — n_D^{20} = 1,5050.

VI. Brühl (a. a. O.): Präparat von Langfeld und Reuter; über Natrium rektifiziert. — d_4^{20} = 0,880. — n_D^{20} = 1,5054.

VII. Perkin sen.[2]): Aus reiner Sulfosäure; über Phosphorpentoxyd rektifiziert. — d_4^{20} = 0,880. — n_D^{20} = 1,5062.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{10}		35,28	35,54	0,84	1,34
Gef.	I.	35,52	35,76	0,94	1,53
	II.	35,50	35,75	0,95	1,54
	III.	35,53	35,77	0,94	1,53
	IV.	35,49	35,74	0,94	1,53
	V.	35,55	35,81	—	1,53
	VI.	35,53	35,80	0,95	1,53
	VII.	35,47	35,73	0,94	1,53
EM		+ 0,24	+ 0,22	+ 0,10	+ 0,19
EΣ		+ 0,23	+ 0,21	+ 12%	+ 14%

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 50, 131, 144 (1894).

[2]) Journ. chem. Soc. 77, 277 (1900).

Digitized by Google

m-Xylol, 106,08.

I. Aus m-Xylylsäure durch Destillation mit Kalk.

Siedep. = 135—136°. — $d_4^{17,2} = 0{,}8666$; daraus $d_4^{17,1} = 0{,}8667$. — $d_4^{20} = 0{,}864$. — $n_\alpha = 1{,}49429$, $n_D = 1{,}49830$, $n_\beta = 1{,}51007$, $n_\gamma = 1{,}51997$ bei 17,1°. — $n_D^{20} = 1{,}4970$.

II. Aus as. m-Xylidin über die Diazoverbindung.

Siedep. = 137,5°. — $d_4^{14,85} = 0{,}8686$. — $d_4^{20} = 0{,}865$. — $n_\alpha = 1{,}49548$, $n_D = 1{,}49962$, $n_\beta = 1{,}51128$, $n_\gamma = 1{,}52112$ bei 14,85°. — $n_D^{20} = 1{,}4973$.

III. Landolt und Jahn (a. a. O.): $d_4^{20} = 0{,}865$. — $n_D^{20} = 1{,}4977$.

IV. Perkin sen. (a. a. O., S. 278): Aus reiner p-Sulfosäure; über Phosphorpentoxyd rektifiziert. — $d_4^{20} = 0{,}867$. — $n_D^{20} = 1{,}4980$.[1])

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{10}		35,28	35,54	0,84	1,34
Gef.	I.	35,65	35,90	0,96	1,56
	II.	35,65	35,90	0,95	1,55
	III.	35,63	35,89	0,96	1,56
	IV.	35,63	35,90	0,95	1,54
EM		+ 0,37	+ 0,36	+ 0,12	+ 0,21
EΣ		+ 0,35	+ 0,34	+ 14%	+ 16%

p-Xylol, 106,08.

I. Aus der Sammlung des Instituts; über Natrium rektifiziert.

Siedep. = 135—136°. — $d_4^{17,2} = 0{,}8627$; daraus $d_4^{17,5} = 0{,}8625$. — $d_4^{20} = 0{,}861$. — $n_\alpha = 1{,}49273$, $n_D = 1{,}49682$, $n_\beta = 1{,}50849$, $n_\gamma = 1{,}51841$ bei 17,5°. — $n_D^{20} = 1{,}4957$.

II. Präparat von Kahlbaum; über Natrium rektifiziert.

Siedep. = 136—137°. — $d_4^{16,1} = 0{,}8659$; daraus $d_4^{16,2} = 0{,}8658$. — $d_4^{20} = 0{,}863$. — $n_\alpha = 1{,}49357$, $n_D = 1{,}49760$, $n_\beta = 1{,}50925$, $n_\gamma = 1{,}51907$ bei 16,2°. — $n_D^{20} = 1{,}4959$.

III. Aus reinem p-Dibrombenzol, Jodmethyl und Natrium.

Siedep. = 135—136°. — $d_4^{16,2} = 0{,}8624$. — $d_4^{20} = 0{,}859$. — $n_\alpha = 1{,}49335$, $n_D = 1{,}49734$, $n_\beta = 1{,}50912$, $n_\gamma = 1{,}51902$ bei 16,2°. — $n_D^{20} = 1{,}4956$.

[1]) R. Schiff (a. a. O., S. 91): $d_4^{20} = 0{,}865$.

Digitized by Google

IV. Landolt und Jahn (a. a. O.): $d_4^{20} = 0{,}862$. — $n_D^{20} = 1{,}4961$.

V. Brühl (a. a. O.): $d_4^{20} = 0{,}862$. — $n_D^{20} = 1{,}4964$.

VI. Perkin sen. (a. a. O., S. 278): Das feste Präparat war längere Zeit stark abgepreßt worden. — $d_4^{20} = 0{,}862$. — $n_D^{20} = 1{,}4966$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_8H_{10}		35,28	35,54	0,84	1,34
Gef.	I.	35,73	35,98	0,96	1,57
	II.	35,64	35,89	0,96	1,55
	III.	35,77	36,02	0,96	1,57
	IV.	35,68	35,94	0,94	1,56
	V.	35,73	36,00	—	1,55
	VI.	35,69	35,97	0,97	1,58
EM		+ 0,43	+ 0,42	+ 0,12	+ 0,22
EΣ		+ 0,41	+ 0,40	+ 14%	+ 17%

o-Methyläthylbenzol, 120,10.

Das Präparat wurde aus o-Jodtoluol, Jodäthyl und Natrium gewonnen. Bei der letzten Rektifikation ging eine kleine Menge (Ia) von 163—164,8° über; die Hauptmenge (Ib) bei 164,8—165°. Beide Fraktionen lieferten fast identische Werte.[1])

Ia. $d_4^{16,05} = 0{,}8831$. — $d_4^{20} = 0{,}880$. — $n_\alpha = 1{,}50148$, $n_D = 1{,}50569$, $n_\beta = 1{,}51697$, $n_\gamma = 1{,}52653$ bei 16,05°. — $n_D^{20} = 1{,}5039$.

Ib. $d_4^{15,7} = 0{,}8841$. — $d_4^{20} = 0{,}881$. — $n_\alpha = 1{,}50213$, $n_D = 1{,}50611$, $n_\beta = 1{,}51745$, $n_\gamma = 1{,}52693$ bei 15,7°. — $n_D^{20} = 1{,}5042$.

Claus und Mann[2]), die den Körper aus o-Bromtoluol und Bromäthyl darstellten, fanden den unkorrigierten Siedepunkt bei 158—159° und die Dichte $d^{16} = 0{,}8731$, woraus sich $d_4^{20} = 0{,}869$ berechnet. Dieser Wert ist unzweifelhaft zu niedrig und deutet darauf hin, daß ihr Präparat nicht frei von *Toluol* gewesen ist.

[1]) Dieses Präparat ist jedenfalls noch reiner gewesen als das kürzlich [diese Annalen 415, 144 (1918)] beschriebene, das aus käuflichem o-Bromtoluol gewonnen worden war.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 1122 (1885).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{12}	39,88	40,16	0,91	1,46
Gef. Ia	40,10	40,38	1,04	1,67
Gef. Ib	40,10	40,37	1,03	1,66
EM	+ 0,22	+ 0,22	+ 0,13	+ 0,21
EΣ	+ 0,18	+ 0,18	+ 14%	+ 14%

m-Methyläthylbenzol, 120,10.

m-Toluylaldehyd wurde in *m-Toluylmethylcarbinol* und weiter in *m-Methylacetophenon* verwandelt[1]) und dieses nach dem Clemmensenschen Verfahren reduziert, wobei man ein Gemisch von gleichen Teilen konz. Salzsäure und Wasser verwendete. Die Ausbeute war befriedigend.

Siedep. = 161,5—162,5°. — $d_4^{17,9} = 0{,}8690$. — $d_4^{20} = 0{,}867$. — $n_\alpha = 1{,}49456$, $n_D = 1{,}49849$, $n_\beta = 1{,}50973$, $n_\gamma = 1{,}51920$ bei 17,9°. — $n_D^{20} = 1{,}4975$.

Wroblewski[2]), der die Verbindung aus m-Bromtoluol und Bromäthyl erhielt, gibt den Siedepunkt zu 158—159° und die Dichte zu $d^{20} = 0{,}869$ an, woraus sich $d_4^{20} = 0{,}867$ ergibt.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{12}	39,88	40,16	0,91	1,46
Gef.	40,27	40,54	1,05	1,69
EM	+ 0,39	+ 0,38	+ 0,14	+ 0,23
EΣ	+ 0,32	+ 0,32	+ 15%	+ 16%

p-Methyläthylbenzol, 120,10.

I. Aus reinem p-Bromtoluol, Bromäthyl und Natrium.

Siedep. = 161—162°. — $d_4^{22,3} = 0{,}8601$; daraus $d_4^{22,3} = 0{,}8597$. — $d_4^{20} = 0{,}862$. — $n_\alpha = 1{,}48921$, $n_D = 1{,}49303$, $n_\beta = 1{,}50417$, $n_\gamma = 1{,}51353$ bei 22,8°. — $n_D^{20} = 1{,}4943$.

II. Aus p-Acetotoluol durch Reduktion nach Clemmensen.

Siedep. = 161—162°. — $d_4^{18,1} = 0{,}8687$; daraus $d_4^{18,4} = 0{,}8685$. — $d_4^{20} = 0{,}863$. — $n_\alpha = 1{,}49588$, $n_D = 1{,}50004$, $n_\beta = 1{,}51136$, $n_\gamma = 1{,}52116$ bei 13,4°. — $n_D^{20} = 1{,}4971$.

---

[1]) Vgl. diese Annalen **408**, 242 (1915).

[2]) Diese Annalen **192**, 198 (1878).

Digitized by Google

III. Auwers und K. Müller[1]): Aus 1-Methyl-4-[β-β-dichloräthyl]-benzol durch Reduktion mit Natrium und siedenden Alkohol. — $d_4^{20} = 0{,}863$. — $n_D^{20} = 1{,}4956$.[2])

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{12}		39,88	40,16	0,91	1,46
Gef.	I.	40,33	40,60	1,05	1,69
	II.	40,39	40,68	1,06	1,73
	III.	40,28	40,57	1,04	1,69
EM		+ 0,45	+ 0,46	+ 0,14	+ 0,24
EΣ		+ 0,37	+ 0,38	+ 15%	+ 17%

o-Methylpropylbenzol, 134,11.

Aus reinem o-Jodtoluol, Propylbromid und Natrium.

Siedep. = 184°. — $d_4^{15,75} = 0{,}8770$. — $d_4^{20} = 0{,}874$. — $n_\alpha = 1{,}49765$, $n_D = 1{,}50139$, $n_\beta = 1{,}51218$, $n_\gamma = 1{,}52125$ bei 15,75°. — $n_D^{20} = 1{,}4995$.[3])

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}$	44,48	44,78	0,98	1,57
Gef.	44,80	45,08	1,10	1,78
EM	+ 0,32	+ 0,30	+ 0,12	+ 0,21
EΣ	+ 0,24	+ 0,22	+ 12%	+ 13%

m-Methylpropylbenzol, 134,11.

Zur Darstellung dieses Körpers kondensierte man m-Toluylaldehyd mit Magnesiumjodäthyl, oxydierte das erhaltene Carbinol[4]) zum m-Tolyläthylketon und reduzierte

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 1607 (1911).

[2]) R. Schiff (a. a. O.): $d_4^{20} = 0{,}862$. — Klages und Keil [Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1637 (1903)]: $d_4^{20} = 0{,}864$. — $n_D^{20} = 1{,}4918$. — Wallach [diese Annalen **414**, 211 (1917)]: $d_4^{20} = 0{,}862$. — $n_D^{20} = 1{,}4927$.

[3]) Claus und Hansen, Ber. d. d. chem. Ges. **13**, 897 (1880): Siedep. = 181—182° (unkorr.). — Shukowski, Beilst. Erg.-Bd. II, 20: $d_4^{20} = 0{,}873$.

[4]) Das anscheinend noch nicht bekannte *m-Tolyläthylcarbinol* ist ein farbloses Öl, das unter 11—12 mm Druck bei 113—114° siedet. $d_4^{16,4} = 0{,}9833$. — $d_4^{20} = 0{,}980$. — $n_\alpha = 1{,}51745$, $n_D = 1{,}52136$, $n_\beta = 1{,}53250$, $n_\gamma = 1{,}54182$ bei 16,4°. — $n_D^{20} = 1{,}5197$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O$ (150,11)	46,00	46,30	0,99	1,59
Gef.	46,22	46,51	1,12	1,81
EM	+ 0,22	+ 0,21	+ 0,13	+ 0,22
EΣ	+ 0,15	+ 0,14	+ 13%	+ 14%

Digitized by Google

dieses durch Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (1:1). Alle Umwandlungen verliefen glatt.

Siedep. = 181,5—182,5°. — $d_4^{17,0}$ = 0,8648. — d_4^{20} = 0,862. — n_α = 1,49262, n_D = 1,49640, n_β = 1,50738, n_γ = 1,51646 bei 17,0°. — n_D^{20} = 1,4951.[1])

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}$	44,48	44,78	0,98	1,57
Gef.	45,04	45,33	1,14	1,83
EM	+ 0,56	+ 0,55	+ 0,16	+ 0,26
EΣ	+ 0,42	+ 0,41	+ 16%	+ 17%

p-Methylpropylbenzol, 134,11.

35 g p-Propionyltoluol und 140 g amalgamiertes Zink wurden 10 Stunden mit Salzsäure (1:1) gekocht. Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff betrug 19 g.

Siedep. 182—183°. — $d_4^{15,4}$ = 0,8642. — d_4^{20} = 0,861. — n_α = 1,49371, n_D = 1,49749, n_β = 1,50863, n_γ = 1,51804 bei 15,4°. — n_D^{20} = 1,4954.[2])

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}$	44,48	44,78	0,98	1,57
Gef.	45,16	45,45	1,15	1,87
EM	+ 0,68	+ 0,67	+ 0,17	+ 0,30
EΣ	+ 0,51	+ 0,50	+ 17%	+ 19%

o-Methylisopropylbenzol (o-Cymol), 134,11.

Zu einer warmen ätherischen Lösung von Magnesiumjodmethyl aus 14 g Magnesium ($2^1/_2$ Molg.), 91 g Jodmethyl ($2^3/_4$ Molg.) und 100 ccm Äther ließ man 35 g o-Toluylsäuremethylester (1 Molg.) in 200 ccm Äther so rasch zutropfen, daß der Äther dauernd im Sieden blieb. Nach 4stündigem Stehen wurde die Doppelverbindung mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die ätherische Lösung eingedampft. Den Rückstand kochte man 2 Stunden

[1]) Claus und Stüsser, Ber. d. d. chem. Ges. 13, 899 (1880): Siedep. = 176—177,5°. — d_4^{20} = 0,859. — Genvresse, Bull. soc. chim. [3] 9, 225 (1893): Siedep. = 178—180°.

[2]) Widman, Ber. d. d. chem. Ges. 24, 444 (1891): Siedep. = 182—184°. — d_4^{20} = 0,863.

Digitized by Google

mit einer Auflösung von 6 g Ätzkali in 30 g Methylalkohol, um etwa noch unveränderten Ester zu zerstören, destillierte den Alkohol ab, nahm das zurückgebliebene Öl nach dem Zusatz von Wasser in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte darauf. Der Siedepunkt des Reaktionsproduktes — etwa 80° unter 18 mm Druck — zeigte an, daß bei dieser Arbeitsweise an Stelle des o-Tolyldimethylcarbinols durch Abspaltung von Wasser gleich das *o,α-Dimethylstyrol* entstanden war.

Zur Reduktion wurde das Styrol in der 10fachen Menge siedenden absoluten Alkohols mit der gleichen Menge Natrium behandelt, worauf man das Reaktionsgemisch in der üblichen Weise aufarbeitete. Nach zweimaliger Destillation über Natrium erhielt man das *o-Cymol* rein, denn es entfärbte sodaalkalische Permanganatlösung auch bei längerem Schütteln nicht, und Natrium blieb in dem siedenden Kohlenwasserstoff blank.

Siedep. = 175—176°. — $d_4^{16,15}$ = 0,8789. — d_4^{20} = 0,876. — n_α = 1,49826, n_D = 1,50206, n_β = 1,51290, n_γ = 1,52185 bei 16,15°. — n_D^{20} = 1,5003.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}$	44,48	44,78	0,98	1,57
Gef.	44,75	45,04	1,11	1,78
EM	+ 0,27	+ 0,26	+ 0,13	+ 0,21
EΣ	+ 0,20	+ 0,19	+ 13%	+ 13%

o-Cymol ist zuerst von Sprinkmeyer[1]) beschrieben worden, der es aus o-Bromcumol, Jodmethyl und Natrium ohne Zusatz eines Verdünnungsmittels darzustellen suchte. Die Konstanten des von ihm erhaltenen Produktes: Siedep. = 157°, d_4^{20} = 0,855 und n_D^{20} = 1,494 machen es jedoch sehr wahrscheinlich, daß es der Hauptsache nach aus zurückgebildeten *Cumol* bestanden hat. Demnach würden sich auch die von Sprinkmeyer beschriebenen Derivate des angeblichen o-Cymols in Wirklichkeit vom Cumol ableiten. Beispielsweise werden die Amide der *α*- und *β*-o-Isopropyl*toluol*sulfonsäure vom Schmelzp. 90°

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1951 (1901).

Digitized by Google

und 105° identisch sein mit den Amiden der o- und p-Isopropyl*benzol*sulfosäure, die bei 93—94° und 106,5—107° schmelzen.

Dagegen stimmt das o-Cymol, das Sabatier und Murat[1]) durch Hydrierung von o-α-Dimethylstyrol in Gegenwart von Nickel bei 200—220° gewannen, in seinen Eigenschaften gut mit dem oben beschriebenen Präparat überein: Siedep. = 175° (korr.). — d_4^{20} = 0,876. — n_D^{20} = 1,502.

m-Methyl-isopropylbenzol (m-Cymol), 134,11.

Dieser Kohlenwasserstoff wurde analog wie die *ortho*-Verbindung aus m-Toluylsäureäthylester gewonnen. Die Überführung des Carbinols in das Styrol und dessen Reduktion verliefen glatt und lieferten befriedigende Ausbeuten.

Siedep. = 175°. — $d_4^{17,05}$ = 0,8628. — d_4^{20} = 0,860. — n_α = 1,49016, n_D = 1,49385, n_β = 1,50452, n_γ = 1,51336 bei 17,05°. — n_D^{20} = 1,4925.[2])

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}$	44,48	44,78	0,98	1,57
Gef.	44,95	45,24	1,12	1,80
EM	+0,47	+0,46	+0,14	+0,23
EΣ	+0,35	+0,34	+14%	+15%

p-Methylisopropylbenzol (p-Cymol), 134,11.

I. Käufliches Präparat; über Natrium rektifiziert. $d_4^{11,0}$ = 0,8634 — d_4^{20} = 0,856. — n_α = 1,48983, n_D = 1,49419, n_β = 1,50413, n_γ = 1,51305 bei 11,0°. — n_D^{20} = 1,4902.

II. Aus Campher mit Phosphorpentoxyd.

Siedep. = 176—177°. — $d_4^{14,0}$ = 0,8610. — d_4^{20} = 0,856. — n_α = 1,48799, n_D = 1,49159, n_β = 1,50208, n_γ = 1,51079 bei 14,0°. — n_D^{20} = 1,4889.

III. Aus α-Terpineol nach dem Wallachschen Verfahren.[3])

[1]) Zentralbl. 1913, I, 920.

[2]) Wallach [diese Annalen 275, 159 (1893)]: d_4^{20} = 0,8605. n_D^{20} = 1,4922. — Tiffeneau (Zentralbl. 1907, I, 1202): d_4^{20} = 0,8605.

[3]) Diese Annalen 414, 210 (1917).

Digitized by Google

$d_4^{13,4} = 0{,}8622$. — $d_4^{20} = 0{,}857$. — $n_\alpha = 1{,}48965$, $n_D = 1{,}49325$, $n_\beta = 1{,}50396$, $n_\gamma = 1{,}51283$ bei 13,4°. — $n_D^{20} = 1{,}4903$.

IV. Aus 1-Methyl-4-[β,β-dichlorisopropyl]-benzol durch Reduktion mit Natrium und siedendem Alkohol.

$d_4^{16,4} = 0{,}8576$. — $d_4^{20} = 0{,}855$. — $n_\alpha = 1{,}48635$, $n_D = 1{,}48996$, $n_\beta = 1{,}50037$, $n_\gamma = 1{,}50911$ bei 16,4°. — $n_D^{20} = 1{,}4883$.

V. Aus reinem Toluol, Isopropylbromid und Aluminiumchlorid.

Siedep. = 175—176°. — $d_4^{15,0} = 0{,}8631$. — $d_4^{20} = 0{,}859$. — $n_\alpha = 1{,}49105$, $n_D = 1{,}49474$, $n_\beta = 1{,}50537$, $n_\gamma = 1{,}51449$ bei 15,0°. — $n_D^{24} = 1{,}4925$.

VI. Landolt und Jahn (a. a. O.): $d_4^{20} = 0{,}857$. — $n_D^{20} = 1{,}4898$.

VII. Brühl[1]): Aus Campher; durch Kochen über Ätznatron und Natrium gereinigt. — $d_4^{20} = 0{,}857$. — $n_D^{20} = 1{,}4898$.

VIII. Perkin sen. (a. a. O., S. 279): Aus der Sulfosäure. — $d_4^{20} = 0{,}857$. — $n_D^{20} = 1{,}4912$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}$		44,48	44,78	0,98	1,57
Gef.	I.	44,89	45,23	1,11	1,80
	II.	44,88	45,16	1,09	1,77
	III.	44,94	45,22	1,11	1,80
	IV.	44,93	45,21	1,09	1,77
	V.	45,01	45,29	1,11	1,81
	VI.	44,88	45,19	1,09	1,74
	VII.	44,95	45,26	1,10	1,77
	VIII.	44,92	45,24	1,11	1,80
EM		+0,45	+0,44	+0,12	+0,22
EΣ		+0,34	+0,33	+12%	+14%

p-Diäthylbenzol, 134,11.

Wurde durch Reduktion von p-Acetoäthylbenzol nach dem Clemmensenschen Verfahren dargestellt.

Siedep. = 183°. — $d_4^{16,8} = 0{,}8678$; daraus $d_4^{16,2} = 0{,}8679$. — $d_4^{20} = 0{,}865$. — $n_\alpha = 1{,}49499$, $n_D = 1{,}49897$, $n_\beta = 1{,}50993$, $n_\gamma = 1{,}51924$ bei 16,2°. — $n_D^{20} = 1{,}4973$.[2])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 172 (1892).

[2]) Voswinkel [Ber. d. d. chem. Ges. **22**, 315 (1889)]: $d_4^{20} = 0{,}861$. — Klages und Keil [Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1633 (1903)]: $d_4^{20} = 0{,}863$. — $n_D^{20} = 1{,}4951$.

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}F_3$	44,48	44,78	0,98	1,57
Gef.	45,06	45,37	1,15	1,86
EM	+0,58	+0,59	+0,17	+0,29
EΣ	+0,43	+0,44	+17%	+18% [1])

Hemellithol, 120,10.

Der Körper sollte zuerst aus *vic. o-Bromxylol* dargestellt werden, doch verlief die Umwandlung des *vic.* o-Xylidins in das Bromderivat, wie bereits im allgemeinen Teil ausgeführt wurde, so wenig glatt, daß dieser Weg aufgegeben wurde.[2])

Man verwandelte daher das *vic.* o-Xylidin in das entsprechende *Jodxylol*, was keine Schwierigkeiten bot.

[1]) Es ist seinerzeit [Ber. d. d. chem. Ges. 45, 2769 (1912); diese Annalen 408, 216ff. (1915)] gezeigt worden, daß die spektrochemischen Exaltationen aromatischer Verbindungen durch ein *Methyl*, das sich in *para*-Stellung zu einer aktiven Konjugation befindet, beträchtlich gesteigert werden. Um die wahrscheinliche Vermutung, daß *homologe Alkyle* eine ähnliche Wirkung ausüben, auf ihre Richtigkeit zu prüfen, bestimmte man auch bei dem Ausgangsmaterial, dem *p-Äthylacetophenon*, die Konstanten.

Siedep. = 236°. — $d_4^{16,0} = 0{,}9943$. — $d_4^{20} = 0{,}991$; Klages [Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2252 (1902)]: 0,983. — $n_\alpha = 1{,}52766$, $n_D = 1{,}53282$, $n_\beta = 1{,}54742$, $n_\gamma = 1{,}56038$ bei 16,0°. — $n_D^{20} = 1{,}5310$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{12}O''F_3$	44,48	44,79	0,99	1,59
Gef.	45,84	46,22	1,43	2,35
EM	+ 1,36	+ 1,43	+ 0,44	+ 0,76
EΣ	+ 0,92	+ 0,97	+ 44%	+ 48%

Für das *p-Methylacetophenon* sind die EΣ-Werte:

+ 0,95	+ 1,01	+ 42%	+ 47%

Die beiden homologen Ketone verhalten sich also in der Tat spektrochemisch völlig gleichartig.

[2]) Das bei diesen Versuchen gewonnene Bromxylol siedete konstant bei 211,3—211,6° und besaß die Dichte $d_4^{20} = 1{,}365$. Stallard [Journ. chem. Soc. 89, 809 (1906)], der die Verbindung aus Bromxylolsulfosäure erhielt, fand Siedep. = 213,8° und $d_{15}^{15} = 1{,}382$, woraus sich $d_4^{20} = 1{,}375$ berechnet.

Digitized by Google

Das Präparat siedete unter 17 mm Druck bei 115°, unter 23 mm Druck bei 123°; seine Dichte bei 20° war 1,589. Klages und Liecke[1]), die den Körper auf gleiche Weise darstellten, fanden den etwas höheren Siedep. 125° bis 126° unter 15 mm Druck.

Bei der nun folgenden Fittigschen Synthese, die in ätherischer Lösung unter Verwendung von Jodmethyl durchgeführt wurde, entstand, wie zu erwarten war, neben dem gewünschtem 1,2,3-Trimethylbenzol ziemlich viel o-Xylol. Das Gemisch der Kohlenwasserstoffe wurde wiederholt mit passenden Aufsätzen rektifiziert, bis schließlich die hochsiedende Hauptfraktion konstant bei 175° bis 176° — unter 744 mm Druck — überging, davon der größte Teil bei 175,5°. Um sicher zu sein, daß dieses Produkt (Ib) frei von Xylol war, bestimmte man auch die Konstanten der Anteile, die zwischen 173° und 175° übergegangen waren (Ia), also eher noch geringe Mengen von Xylol enthalten konnten. Da diese Fraktion in ihren Eigenschaften fast vollkommen mit dem Hauptprodukt übereinstimmte, konnte Xylol höchstens in Spuren vorhanden sein. Der gefundene Siedepunkt stimmt übrigens vortrefflich mit der Beobachtung von Jacobsen[2]) überein, der 175—175,5° angibt.

Ia. $d_4^{19,55} = 0{,}8939$. — $d_4^{20} = 0{,}894$. — $n_\alpha = 1{,}50865$, $n_D = 1{,}51273$, $n_\beta = 1{,}52438$, $n_\gamma = 1{,}53424$ bei 19,55°. — $n_D^{20} = 1{,}5125$.

Ib. $d_4^{19,55} = 0{,}8949$. — $d_4^{20} = 0{,}895$. — $n_\alpha = 1{,}50930$, $n_D = 1{,}51335$, $n_\beta = 1{,}52503$, $n_\gamma = 1{,}53483$ bei 19,55°. — $n_D^{20} = 1{,}5132$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{12}		39,48	40,16	0,91	1,64
Gef.	Ia.	40,09	40,36	1,04	1,69
	Ib.	40,09	40,36	1,04	1,68
EM		+ 0,17	+ 0,20	+ 0,13	+ 0,22
EΣ		+ 0,17	+ 0,17	+ 14 %	+ 16 %

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 324 (1900).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 2517 (1886).

Digitized by Google

Pseudocumol, 120,10.

I. Aus reinem Pseudocumidin über die Diazoverbindung.

Siedep. = 168,7—169,2°. — $d_4^{15,3} = 0,8794$. — $d_4^{20} = 0,876$. — $n_\alpha = 1,50259$, $n_D = 1,50672$, $n_\beta = 1,51841$, $n_\gamma = 1,52816$ bei 15,3°. — $n_D^{20} = 1,5046$.

II. Auwers und K. Müller:[1]) Sehr reines Präparat von Witte; frisch destilliert. — $d_4^{20} = 0,876$. — $n_D^{20} = 1,5051$.

III. Landolt und Jahn (a. a. O.): $d_4^{20} = 0,879$. — $d_D^{20} = 1,5048$.

IV. Perkin sen. (a. a. O., S. 279): Käufliches Präparat, mit Schwefelsäure geschüttelt, im Dampfstrom übergetrieben und über Phosporpentoxyd rektifiziert. — $d_4^{20} = 0,876$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{12}		39,88	40,16	0,91	1,46
Gef.	I.	40,34	40,62	1,07	1,72
	II.	40,32	40,64	1,07	1,72
	III.	40,23	40,49	1,02	1,67
	IV.	40,30	—	1,06	1,71
EM		+ 0,46	+ 0,46	+ 0,16	+ 0,26
EΣ		+ 0,38	+ 0,38	+ 18 %	+ 18 %

Mesitylen, 120,10.

I. Aus Aceton und Schwefelsäure dargestellt.

Siedep. = 165—166°. — $d_4^{17,05} = 0,8646$. — $d_4^{20} = 0,862$. — $n_\alpha = 1,49403$, $n_D = 1,49804$, $n_\beta = 1,50936$, $n_\gamma = 1,51891$ bei 17,05°. — $n_D^{20} = 1,4967$.

II. Auwers und K. Müller (a. a. O.): Sehr reines Präparat von Witte. — $d_4^{20} = 0,865$. — $n_D^{20} = 1,4997$.

III. Landolt und Jahn (a. a. O.): $d_4^{20} = 0,861$. — $n_D^{20} = 1,4942$.

IV. Perkin sen. (a. a. O., S. 280): Käufliches Präparat; gereinigt wie das Pseudocumol. — $d_4^{20} = 0,864$. — $n_D^{20} = 1,4996$.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 44, 1606 (1911).

Digitized by Google

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für C_9H_{12}	39,88	40,16	0,91	1,46
Gef. I.	40,44	40,72	1,06	1,71
Gef. II.	40,45	40,76	1,07	1,73
Gef. III.	40,33	40,61	1,02	1,65
Gef. IV.	40,41	—	1,04	1,68
EM	+ 0,56	+ 0,56	+ 0,15	+ 0,25
EΣ	+ 0,47	+ 0,47	+ 16%	+ 17%

Prehnitol, 134,11.

Prehnitolsulfosaures Natrium, für dessen gütige Überlassung ich Hrn. Stoermer aufrichtig danke, wurde mit Salzsäure im Rohr zerlegt und das entstandene Prehnitol durch mehrfache Rektifikation gereinigt. Der Siedepunkt lag in Übereinstimmung mit den Literaturangaben bei 203—204°.

$d_4^{16,0} = 0{,}9044$. — $d_4^{20} = 0{,}901$. — $n_\alpha = 1{,}51621$, $n_D = 1{,}52031$, $n_\beta = 1{,}53192$, $n_\gamma = 1{,}54189$ bei 16,0°. — $n_D^{20} = 1{,}5185$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}$	44,48	44,78	0,98	1,57
Gef.	44,80	45,10	1,14	1,86
EM	+ 0,32	+ 0,32	+ 0,16	+ 0,29
EΣ	+ 0,24	+ 0,24	+ 16%	+ 18%

1,2,5-Trimethyl-4-äthylbenzol (Äthylpseudocumol), 148,13.

Reines Acetopseudocumol wurde durch Kochen mit amalgamiertem Zink und Salzsäure (1:1) reduziert. Die Ausbeute an reinem Kohlenwasserstoff war befriedigend.

Siedep. = 211°. — $d_4^{15,85} = 0{,}8866$; daraus $d_4^{15'75} = 0{,}8867$. — $d_4^{20} = 0{,}883$. — $n_\alpha = 1{,}50654$, $n_D = 1{,}51047$, $n_\beta = 1{,}52163$, $n_\gamma = 1{,}53112$ bei 15,75°. — $n_D^{20} = 1{,}5086$.[1])

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{16}$	49,08	49,40	1,05	1,68
Gef.	49,68	50,00	1,24	2,01
EM	+0,60	+0,60	+0,19	+0,33
EΣ	+0,41	+0,41	+18%	+20%

[1]) Klages und Keil [Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 1642 (1903)]: Siedep. = 208°. — $d_4^{20} = 0{,}884$. — $n_D^{20} = 1{,}5050$.

Digitized by Google

1,3,5-Trimethyl-2-äthylbenzol (Äthylmesitylen), 148,13.

Da im *Acetomesitylen*[1]) die von zwei Methylen umgebene Acetylgruppe weniger fest haftet als in den meisten anderen Acetophenonen, darf bei der Reduktion nach Clemmensen nicht zu starke Salzsäure angewendet werden. Kocht man z. B. das Keton mit Zink und konz. Salzsäure, so besteht das Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von Mesitylen und Äthylmesitylen; verdünnt man aber die Säure mit dem gleichen Volumen Wasser, so verläuft die Reduktion glatt, ohne Abspaltung des Acetylrestes.

Das *Äthylmesitylen* soll nach Jannasch und Wigner[2]) bei 212—214° sieden. Töhl[3]) fand den Siedepunkt bei 207—209° (unkorr.); Klages und Keil[4]) bei 207—208° (i. D.) unter 755 mm Druck. Das untersuchte Präparat siedete unter 753 mm Druck völlig konstant bei 210,2°.

$d_4^{16,35} = 0{,}8885$. — $d_4^{20} = 0{,}886$. — $n_\alpha = 1{,}50875$, $n_D = 1{,}51274$, $n_\beta = 1{,}52416$, $n_\gamma = 1{,}53376$ bei 16,35°. — $n_D^{20} = 1{,}5111$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{16}$	49,08	49,40	1,05	1,68
Gef.	49,76	50,09	1,26	2,05
EM	+0,68	+0,69	+0,21	+0,37
EΣ	+0,46	+0,47	+20%	+22%

[1]) Die Bestimmung der Konstanten dieses Ketons lieferte folgende Zahlen:

Siedep. = 236°. — $d_4^{15,3} = 0{,}9802$; daraus $d_4^{15,2} = 0{,}9803$. — $d_4^{20} = 0{,}976$. — $n_\alpha = 1{,}51484$, $n_D = 1{,}51896$, $n_\beta = 1{,}53067$, $n_\gamma = 1{,}54074$ bei 15,2°. — $n_D^{20} = 1{,}5166$.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_{11}H_{14}O''$	49,08	49,41	1,06	1,70
Gef.	49,85	50,19	1,29	2,09
EM	+0,77	+0,78	+0,23	+0,39
EΣ	+0,48	+0,48	+22%	+23%

Die EΣ-Werte sind etwas niedriger als beim Acetophenon, obwohl ein zur aktiven Konjugation paraständiges Methyl vorhanden ist. Daraus folgt, daß die beiden orthoständigen Methylgruppen die Exaltationen beträchtlich abschwächen.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2028 (1895).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 28, 2462 (1895).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 36, 1644 (1903).

(Geschlossen den 23. Juli 1919.)

Digitized by Google

Über die wechselnde Affinitätsbeanspruchung aliphatischer Radikale;

von *Hans Meerwein.*

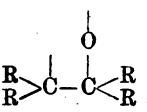
(Fünfte Mitteilung über Pinakolinumlagerungen.[1])

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 30. September 1918.)*

Die eingehenden Untersuchungen über die bei der Wasserabspaltung aus ditertiären α-Glykolen oder Pinakonen stattfindenden Radikalwanderungen, die sogen. Pinakolinumlagerungen, über die ich vor längerer Zeit in diesen Annalen berichtete[2]), hatten zu dem Ergebnis geführt, *daß bei diesen Umlagerungen keine normalen, charakterisierbaren Zwischenprodukte, wie Äthylenoxyde oder Trimethylenverbindungen auftreten, sondern daß hier unter Wasseraustritt eine wirkliche intramolekulare Atomverschiebung stattfindet.*[3])

Die Umlagerung findet demnach unmittelbar nach oder noch wahrscheinlicher gleichzeitig mit der Wasserabspaltung statt. Der Zustand des Pinakonmoleküls unmittelbar nach erfolgter Wasserabspaltung läßt sich durch das folgende, zuerst von Tiffeneau[4]) vorgeschlagene Formelbild



*) Das Erscheinen dieser Abhandlung ist durch die Erschwerung des Postverkehrs nach dem besetzten Gebiet sehr verzögert worden. D. Red.

[1]) Frühere Mitteilungen siehe diese Annalen **376**, 152 (1910); **396**, 200 (1913); **405**, 129 (1914); **417**, 255 (1918).

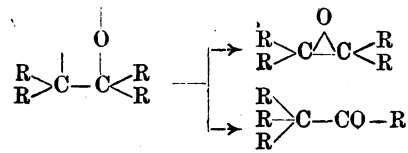
[2]) Diese Annalen **396**, 200 (1913); vgl. auch die Literaturzusammenstellung bei S. Koopal, Intramoleculaire atoomverschuiving bij α-glykolen, Diss. Leiden 1911.

[3]) Vgl. Montagne, Rec. trav. chim. **24**, 111 (1905).

[4]) Compt. rend. **143**, 687 (1906); Ann. chim. phys. [8] **10**, 330, 373 (1907); Revue générale des sciences pures et appliquées **18**, 589 (1907).

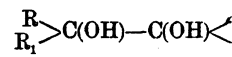
Digitized by Google

veranschaulichen. Das Bestreben nach Valenzabsättigung führt dann weiterhin je nach den Bedingungen entweder ohne Umlagerung zum Äthylenoxyd, oder unter Radikalwanderung zum Pinakolin:

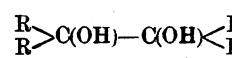


Die Reaktion verläuft fast stets in dem zweiten Sinne, d. h. unter Bildung der Pinakoline. Dies ist darauf zurückzuführen, daß einmal die Äthylenoxyde unter den bei der Wasserabspaltung eingehaltenen Bedingungen meist nicht beständig sind, vielmehr unter Wasseraufnahme das ursprüngliche Pinakon zurückbilden, andrerseits nach den Untersuchungen von Montagne und Meerburg[1]) die Bildungsgeschwindigkeit der Pinakoline im allgemeinen erheblich größer zu sein scheint, als diejenige der Äthylenoxyde.

Während nun bei den *symmetrisch* gebauten Pinakonen vom allgemeinen Typus



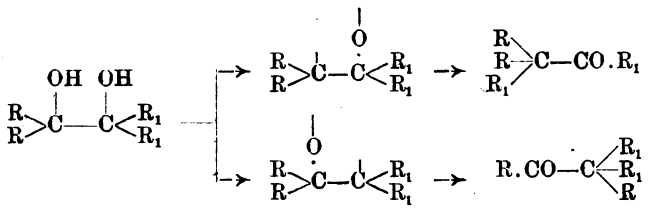
in denen die Funktionen der beiden Hydroxylgruppen durchaus gleichartige sind, die Art des Wasseraustritts für das Endresultat der Umlagerung völlig gleichgültig ist, wird bei den *unsymmetrischen* Pinakonen vom allgemeinen Typus



[1]) Rec. trav. chim. **24**, 131 (1905); **28**, 267, 270, 272 (1909). Die Bildung der Pinakoline scheint durch H-Ionen beschleunigt zu werden. Es erscheint danach nicht unmöglich, durch Verwendung anderer als der bisher zur Wasserabspaltung verwandten *sauren* Mittel, die erste Reaktion, d. h. die Bildung der Äthylenoxyde, in den Vordergrund zu rücken. Tatsächlich erhielt Erdmann (Diss. Rostock, 1910 S. 65) durch Erhitzen von Benzpinakon mit Phenylisocyanat quantitativ α-Benzpinakolin. Vgl. R. Störmer, Ber. d. d. chem. Ges. **39**, 2298 (1906).

Digitized by Google

in denen die beiden Hydroxyle nicht gleichwertig sind, der Verlauf der Pinakolinumlagerung in erster Linie dadurch bestimmt, welches der beiden Hydroxyle bei der Wasserabspaltung elementar, d. h. als solches abgespalten wird. Das folgende Schema möge dies erläutern:



Als ganzes Hydroxyl wird aber offenbar das reaktionsfähigere, d. h. lockerer gebundene austreten, während das fester gebundene, dessen Wasserstoff infolgedessen stärker ionisiert ist, seinen Wasserstoff zur Wasserbildung abgibt.

Sind beide Hydroxylgruppen gleich oder annähernd gleich fest gebunden, so muß hiernach ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Pinakoline auftreten, deren Mengenverhältnis sich bei wachsender Verschiedenheit in der Reaktionsfähigkeit der beiden Hydroxyle immer mehr zu Gunsten des einen oder des anderen Pinakolins verschieben muß. Aus dem Umlagerungsergebnis bei der Wasserabspaltung aus unsymmetrischen Pinakonen läßt sich daher ein Rückschluß ziehen auf die relative Haftfestigkeit der beiden Hydroxylgruppen im Pinakonmolekül.

Die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen ist aber wiederum in erster Linie bedingt durch die Natur der mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbundenen Radikale. Wir wissen, daß der Eintritt aromatischer Gruppen in das Carbinolmolekül die Beweglichkeit der Hydroxylgruppe außerordentlich steigert, so daß beispielsweise im Triphenylcarbinol das Hydroxyl direkt durch Alkoxylgruppen substituiert werden kann. Man ist heute wohl allgemein geneigt, diesen reaktivierenden Einfluß der

Digitized by Google

aromatischen Radikale auf deren besonders große Valenzbeanspruchung zurückzuführen, die bewirkt, daß der zur Bindung der Hydroxylgruppe noch zur Verfügung stehende Affinitätsbetrag mehr oder weniger stark herabgedrückt wird.[1])

Das Ergebnis der Wasserabspaltung aus unsymmetrischen Pinakonen vom Typus

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!C(OH)\!-\!C(OH)\!<\!\begin{matrix} R_1 \\ R_1 \end{matrix}$$

wird uns daher nicht nur einen Rückschluß auf die relative Haftfestigkeit der beiden Hydroxylgruppen gestalten, sondern, da diese bedingt ist durch die mehr oder minder große Affinitätsbeanspruchung der Radikale R und R_1, *so muß es durch eine genaue und quantitative Verfolgung der Pinakolinumlagerung bei diesen Pinakonen möglich sein, die Radikale R und R_1 hinsichtlich ihrer Affinitätsbeanspruchung miteinander zu vergleichen.*

Als Beispiel diene die Umlagerung des *as-Dimethyldiphenylglykols*

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>\!C(OH)\!-\!C(OH)\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix},$$

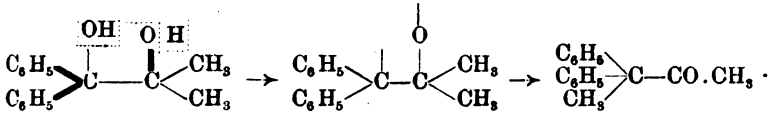
bei dem die größere Affinitätsbeanspruchung der Phenyl- gegenüber der Methylgruppe kaum zweifelhaft sein kann. Das Hydroxyl der Diphenylcarbinolgruppe wird demgemäß das labilere sein und daher im Verlauf der Reaktion als solches abgespalten werden. Wie aus dem folgenden Formelschema hervorgeht, in dem die stärkere Valenzbeanspruchung durch dicke, die schwächere durch dünne Striche angedeutet ist, muß die Umlagerung unter

---

[1]) Vgl. hierzu Claus, Zur Frage nach den Affinitätsgrößen des Kohlenstoffs, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 482 (1881); Werner, Über den wechselnden Affinitätswert einfacher Bindungen, ebenda **39**, 1278 (1906); Tschitschibabin, Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 381 (1912). Über den verschiedenen Sättigungszustand der Doppelbindung siehe Borsche, diese Annalen **375**, 145 (1910); Bauer, Journ. prakt. Chem. [2] 72, 206 (1905); Swientolawsky, Zeitschr. f. phys. Chem. **65**, 513 (1909).

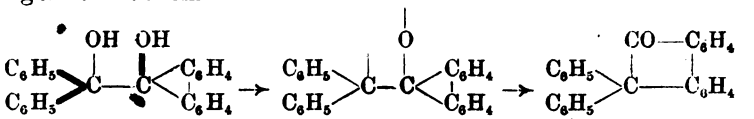
Digitized by Google

Wanderung einer Methylgruppe zum 1,1,1-Diphenylmethylaceton führen:



Diese Schlußfolgerung ist durch die seinerzeit von mir ausgeführte Untersuchung vollkommen bestätigt worden. Der Umlagerung des as-Dimethyldiphenylglykols schließen sich die von mir in Gemeinschaft mit F. Kremers, H. Probst und R. Splittegarb durchgeführten Untersuchungen über die Pinakolinumlagerungen des *as-Diphenylendimethylglykols*, *as-Diphenylendiäthylglykols*, *as-Diphenyltetramethylenglykols* und *as-Diphenylpentamethylenglykols*, über die ich in der vorhergehenden Abhandlung eingehend berichtete, vollkommen an.[1]) In allen diesen Fällen handelt es sich um einen Vergleich zwischen aromatischen und aliphatischen Radikalen, bei denen eine erhebliche Verschiedenheit hinsichtlich der Affinitätsbeanspruchung von vornherein erwartet werden konnte.

Daß es jedoch durch das Studium der Pinakolinumlagerung asymmetrischer Pinakone auch gelingt, feinere Unterschiede in der Valenzbeanspruchung festzustellen, geht aus dem Ergebnis der Untersuchung über das Verhalten des *as-Diphenyldiphenylenglykols* bei der Wasserabspaltung hervor. Hierbei entsteht ausschließlich unter Ringerweiterung das *9,9-Diphenylphenanthron*. Gemäß folgendem Schema



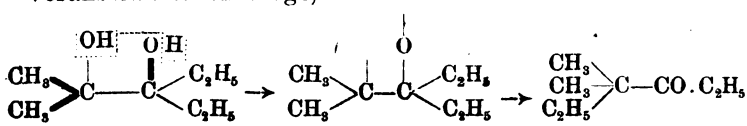
muß man aus diesem Ergebnis schließen, daß das den Phenylgruppen benachbarte Hydroxyl das labilere ist, d. h. daß die Affinitätsbeanspruchung der Phenylgruppe

[1]) Vgl. die Tabelle am Schlusse dieser Abhandlung.

Digitized by Google

größer ist als diejenige der Phenylengruppe. Wie schon in der früheren Abhandlung erwähnt, steht dieses Ergebnis im Einklang mit der von W. Schlenck[1]) festgestellten größeren Dissoziationsfähigkeit des Hexaphenyläthans gegenüber derjenigen des Dibiphenylendiphenyläthans.

Auf Grund dieses Ergebnisses erschien es nicht aussichtslos, auch die Affinitätsbeanspruchung der aliphatischen Radikale nach dieser Methode zu untersuchen. Daß in dieser Hinsicht zwischen der Methyl- und Äthylgruppe ein erheblicher Unterschied besteht, ist bereits durch das Ergebnis der Umlagerung des *as-Dimethyldiäthylglykols* erwiesen. Wäre die Affinitätsbeanspruchung der Methyl- und Äthylgruppe gleichgroß, so müßte ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Pinakoline entstehen. Nach der in Gemeinschaft mit R. Splittegarb ausgeführten Untersuchung bildet sich bei dieser Reaktion jedoch *ausschließlich* das *Äthyl-tertiäramyl-keton.* Es zeigt sich also, wie das folgende Umlagerungsschema veranschaulichen möge,



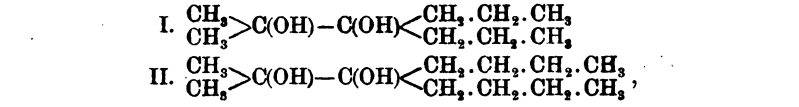
daß das Hydroxyl der Dimethylcarbinolgruppe lockerer gebunden ist und daher im Verlaufe der Umlagerung als solches abgespalten wird. Daraus folgt aber, daß die Affinitätsbeanspruchung der Methylgruppe größer sein muß, als diejenige der Äthylgruppe.

Um festzustellen, welche Gesetzmäßigkeit diesem Ergebnis zugrunde liegt, ob beispielsweise die Affinitätsbeanspruchung der normalen aliphatischen Radikale mit steigender Kohlenstoffatomzahl stetig abnimmt, dieselbe also nur eine Funktion des Molekulargewichts darstellt, habe ich in Gemeinschaft mit Herrn Ad. Schweinheim

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 1753 (1910); diese Annalen **372**, 21 (1910).

Digitized by Google

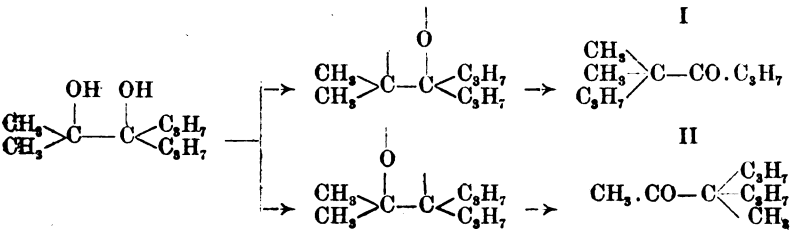
das *as-Dimethyldi-n-propylglykol* (I) und das *as-Dimethyldi-n-butylglykol* (II),



einer eingehenden Untersuchung hinsichtlich ihres Verhaltens bei der Wasserabspaltung unterzogen. Das Resultat war ein überraschendes. Im Gegensatz zum Verhalten des as-Dimethyldiäthylglykols liefern beide Pinakone bei der Wasserabspaltung ein Gemisch der beiden theoretisch möglichen Pinakoline.

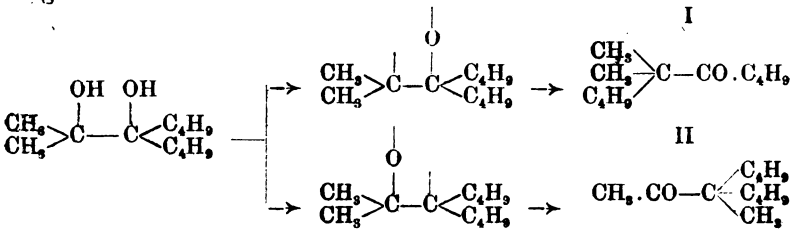
Das Mengenverhältnis der entstandenen Pinakoline ließ sich durch die sehr verschiedene Bildungsgeschwindigkeit ihrer Semicarbazone und deren verschiedene Löslichkeit mit ziemlicher Genauigkeit quantitativ bestimmen.

Hiernach beträgt das Mengenverhältnis des aus dem *as-Dimethyldi-n-propylglykol* nach folgendem Schema ent-



stehenden *Propyl-tertiärhexyl-ketons* (I) zum *1,1,1-Methyldipropylaceton* (II) etwa 10:8. Die Valenzbeanspruchungen der Methyl- und n-Propylgruppe sind hiernach also annähernd gleich groß und zwar scheint diejenige der Methylgruppe etwas größer zu sein, als die der n-Propylgruppe.

Beim *as-Dimethyldi-n-butylglykol*, aus dem gemäß folgendem Reaktionsschema



Digitized by Google

das *Butyl-tertiärheptyl-keton* (I) und das *1,1,1-Methyldibutylaceton* (II) erhalten wurden, überwiegt die Menge des Butyl-tertiärheptyl-ketons bedeutend. Das Mengenverhältnis des Pinakolins I zum Pinakolin II beträgt etwa 2:1. Die Affinitätsbeanspruchung der Methylgruppe erscheint hiernach also wesentlich größer als diejenige der n-Butylgruppe.

Fassen wir die bisher gewonnenen Ergebnisse zusammen, so ergibt sich also, daß die Affinitätsbeanspruchungen der Methyl- und n-Propylgruppe annähernd gleich groß und zwar erheblich größer sind als diejenige der Äthyl- und n-Butylgruppe.

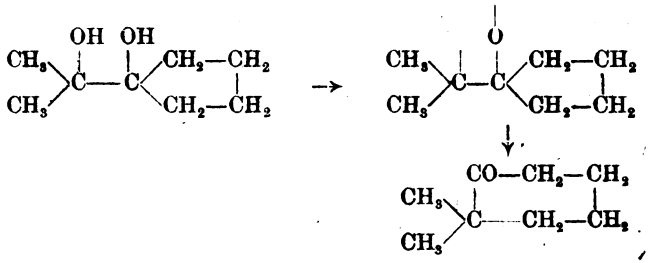
Was bei diesem Resultat auf den ersten Blick überrascht, ist die Tatsache, daß die Valenzbeanspruchung der normalen aliphatischen Radikale mit wachsender Kohlenstoffatomzahl nicht kontinuierlich ab- oder zunimmt, sondern periodisch wechselt.

Den gleichen auffallenden periodischen Wechsel in den Umlagerungsergebnissen finden wir wieder bei den *cyclischen* Pinakonen: den as-Dialkyl*tetra*methylenglykolen und as-Dialkyl*penta*methylenglykolen. Während das *as-Dimethyl-* und *Di-n-propyltetramethylenglykol* (I u. III) ausschließlich oder doch zur Hauptsache unter Ringerweiterung in die 2,2-Dialkylcyclohexanone übergehen, liefert das *as-Diäthyltetramethylenglykol* (II) vorwiegend unter Erhaltung des fünfgliedrigen Ringes das 1,1-Äthylpropionylcyclopentan[1]):

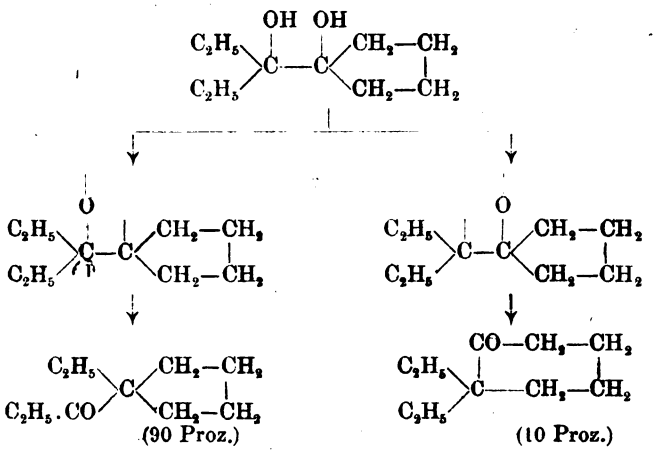
[1]) Die in der früheren Abhandlung [diese Annalen **396**, 202 (1912)] mitgeteilte Beobachtung, wonach das Mengenverhältnis des 2,2-Dimethylcyclohexanons zum 1,1-Äthylpropionylcyclopentan von der bei der Umlagerung eingehaltenen Temperatur abhängig ist, hat sich bei erneuter Prüfung als nicht richtig erwiesen. Die unrichtige Beobachtung ist darauf zurückzuführen, daß seinerzeit die geringe Bildungsgeschwindigkeit des 1,1-Äthylpropionyl-cyclopentansemicarbazons nicht genügend beachtet wurde.

Digitized by Google

I

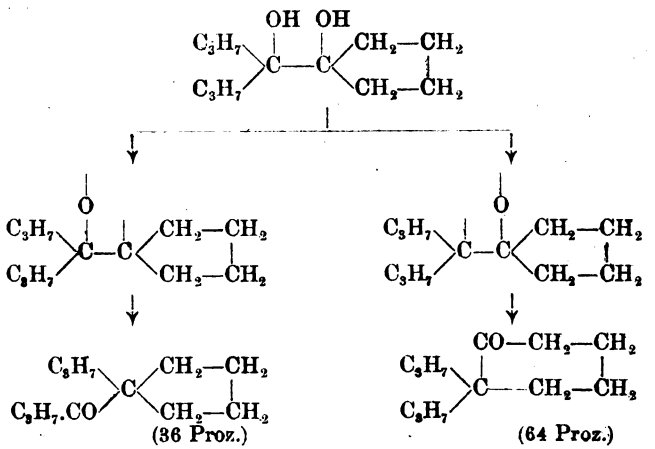


II



(90 Proz.) (10 Proz.)

III



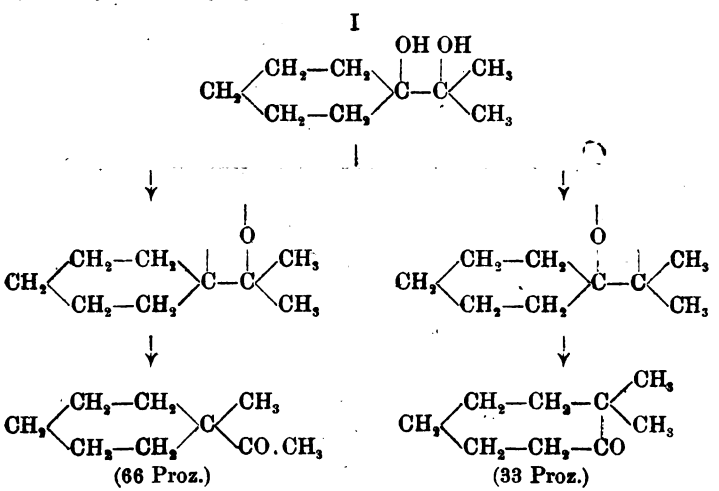
(36 Proz.) (64 Proz.)

Digitized by Google

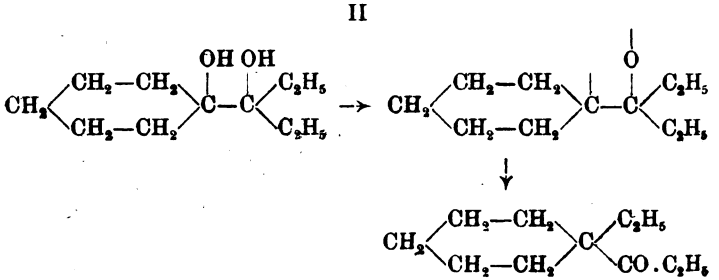
Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, daß die Affinitätsbeanspruchung der Methyl- und n-Propylgruppe gegenüber der Tetramethylenkette größer, diejenige der Äthylgruppe dagegen kleiner ist.

In der Cyclo*hexan*reihe liegen bisher nur Untersuchungen über das *as-Dimethyl-* und *Diäthyl-pentamethylenglykol* vor. Auch hier liegen die Resultate in demselben Sinne, wie bei den entsprechenden Tetramethylenverbindungen. Während aus dem as-Dimethylpentamethylenglykol (I) ein Gemisch von 2,2-Dimethylcycloheptanon und 1,1-Methylacetylcyclohexan entsteht, liefert das as-Diäthylpentamethylenglykol (II) ausschließlich das 1,1-Äthylpropionylcyclohexan:

I



II



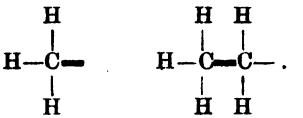
Auch die Ergebnisse dieser Versuche lassen die ge-

Digitized by Google

ringere Affinitätsbeanspruchung des Äthylradikals gegenüber dem Methylradikal deutlich hervortreten.

Aus dem vorliegenden Untersuchungsmaterial über die Valenzbeanspruchung der normalen aliphatischen Radikale ergibt sich demnach übereinstimmend, *daß mit wachsender Kohlenstoffatomzahl die Valenzbeanspruchung der normalen Alkyle abnimmt; diese Abnahme ist jedoch keine kontinuierliche, sondern eine periodisch wechselnde, in dem Sinne, daß den Alkylen mit ungerader Kohlenstoffatomzahl eine größere Affinitätsbeanspruchung zukommt, als denjenigen mit gerader Kohlenstoffatomzahl.*

Diese auf den ersten Blick überraschende Gesetzmäßigkeit wird auf Grund folgender Betrachtung leicht verständlich. Nimmt man an, daß der Methylgruppe eine andere und zwar eine größere Affinitätsbeanspruchung zukommt als einem Wasserstoffatom, wozu man auf Grund der größeren Reaktionsfähigkeit der tertiär gebundenen Atome und Radikale wohl berechtigt ist, so muß bei dem Ersatz eines Wasserstoffatoms durch das gegen Wasserstoff höherwertige Methyl, d. h. beim Übergang vom Methyl- zum Äthylradikal, die verfügbare freie Valenz herabgesetzt werden. Das bedeutet aber nichts anderes, als daß die Äthylgruppe eine geringere Affinitätsbeanspruchung aufweist als die Methylgruppe. Diese Verhältnisse lassen sich durch folgende Formeln veranschaulichen, in denen wiederum dickere und dünnere Striche die verschiedene Affinitätsbeanspruchung andeuten sollen:



Gehen wir zur n-Propylgruppe über, so kann man sich diese durch Ersatz eines Wasserstoffatoms im Methyl durch eine Äthylgruppe entstanden denken; da aber die Valenzbeanspruchung der Äthylgruppe geringer ist als diejenige der Methylgruppe, so folgt daraus

Digitized by Google

unmittelbar, daß das n-Propylradikal eine größere Valenzbeanspruchung aufweisen muß als das Äthylradikal. Die gleichen Erscheinungen müssen sich bei den höheren Homologen der normalen Alkylradikale periodisch wiederholen. Eine konsequente Durchführung dieser Betrachtung führt also, in Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Gesetzmäßigkeit dazu, bei den normalen Alkylgruppen eine periodisch wechselnde Affinitätsbeanspruchung anzunehmen, wobei den Alkylen mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen eine größere Affinitätsbeanspruchung zuzuschreiben ist, als denjenigen mit gerader Kohlenstoffatomzahl.[1]) Man wird jedoch annehmen müssen, daß die angegebene Periodizität nur in den Anfangsgliedern der Reihe klar hervortreten wird, indem mit wachsender Kohlenstoffatomzahl auch innerhalb der Alkylgruppen ein gewisser Valenzausgleich stattfindet, wodurch

---

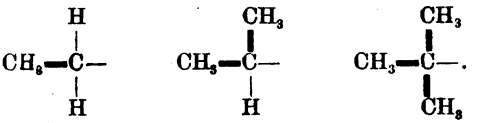
[1]) In der bereits zitierten Abhandlung von Tschitschibabin „Über die Valenz des Kohlenstoffatoms in sogen. ungesättigten Verbindungen" [Journ. prakt. Chem. [2] **86**, 381 (1912)] gelangt dieser Forscher auf Grund gleicher Erwägungen zu ganz ähnlichen Schlußfolgerungen (S. 418). Vgl. auch Pauly, diese Annalen **383**, 254 (1911) und Flürschheim, Journ. prakt. Chem. [2] **66**, 321 (1902); **71**, 497 (1905) u. a. O.

Es liegt nahe, die häufig beobachteten periodischen Schwankungen in den physikalischen Eigenschaften homologer Reihen auf diese Gesetzmäßigkeit zurückzuführen [vgl. Biach, Zeitschr. f. phys. Chem. **50**, 43 (1905)]. Auch hinsichtlich der Esterifizierungsgeschwindigkeit der normalen primären Alkohole, die jedenfalls in hohem Grade durch die Beweglichkeit der Hydroxylgruppe beeinflußt wird, sollte man ähnliche periodische Erscheinungen erwarten. Andeutungen hierfür finden sich in den neuesten Untersuchungen von Michael über diesen Gegenstand [Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3157 (1909)], die besonders die auffallend geringe Esterifizierungsgeschwindigkeit des Äthylalkohols gegenüber dem Methylalkohol und den höheren normalen primären Alkoholen deutlich erkennen lassen. Im Hinblick auf die bei dieser Reaktion auftretenden sterischen Einflüsse ist es jedoch nicht verwunderlich, daß die erwartete Gesetzmäßigkeit nicht in klarer Weise zum Ausdruck kommt.

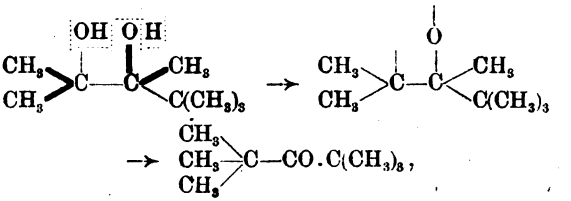
Digitized by Google

die Unterschiede in der Affinitätsbeanspruchung allmählich verschwinden.[1])

Bei den Alkylen mit verzweigter Kohlenstoffkette müssen die Unterschiede hinsichtlich der Affinitätsbeanspruchung noch ausgeprägter sein. Es ergibt sich aus folgender schematischer Gegenüberstellung der Äthyl-, Isopropyl- und Tertiärbutylgruppe, daß in dieser Reihe die Affinitätsbeanspruchung *ständig abnehmen* muß:



Von derartigen Pinakonen ist bisher nur das *Trimethyl-tertiärbutyl-glykol* untersucht.[2]) Dasselbe liefert bei der Wasserabspaltung ausschließlich das *Hexamethylaceton* oder *Pivalon*. Die folgende schematische Wiedergabe dieser Umlagerungsreaktion zeigt, daß in diesem



Pinakon das Hydroxyl der Dimethylcarbinolgruppe das lockerer gebundene ist, woraus man in Übereinstimmung mit der theoretischen Forderung folgern muß, daß die Affinitätsbeanspruchung der Tertiärbutylgruppe erheblich geringer ist als diejenige der Methylgruppe.

Von erheblichem Interesse wäre ferner die Untersuchung von Pinakonen mit ungesättigten Alkylradikalen, so des as-Dimethyldiallylglykols und des as-Dimethyldibenzylglykols gewesen, da in diesen Fällen ganz besonders große Unterschiede in der Affinitätsbeanspruchung der Gruppen zu erwarten waren. Das as-Dimethyldiallyl-

[1]) Swientolawsky, Zeitschr. f. phys. Chem. 65, 541 (1909).
[2]) Richard, Ann. chim. phys. [8] 21, 391 (1910).

Digitized by Google

glykol konnte jedoch bisher auffallenderweise weder aus Dimethylglykolsäureester mit Allylmagnesiumbromid[1]) noch aus Diallylglykolsäureester mit Methylmagnesiumjodid erhalten werden. Das as-Dimethyldibenzylglykol, das leicht durch Umsetzung von Dimethylglykolsäureester mit Benzylmagnesiumchlorid entsteht[2]), liefert bei der Wasserabspaltung kein Pinakolin, sondern ausschließlich unter zweimaligem Wasseraustritt den zweifach ungesättigten Kohlenwasserstoff:

$$\begin{matrix}CH_2\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C-C\!<\!\!\begin{matrix}CHC_6H_5\\CH_2C_6H_5\end{matrix}.$$

Nach dieser Richtung hin befindet sich die Untersuchung also noch in ihren ersten Anfängen. Überhaupt bin ich mir wohl bewußt, daß die im vorstehenden abgeleitete Gesetzmäßigkeit über die wechselnde Affinitätsbeanspruchung der normalen aliphatischen Radikale noch gründlicher experimenteller Bestätigung bedarf, um als sichere Grundlage für weitere theoretische Schlußfolgerungen dienen zu können. Dahingehende Versuche waren bereits im Gange, als sie durch den Krieg jäh unterbrochen wurden. So sollten die einfachen aliphatischen Glykole in den Kreis der Untersuchung gezogen werden, vor allem aber war ich bemüht, solche Pinakone darzustellen, die einen direkten Vergleich der höheren aliphatischen Radikale hinsichtlich ihrer Affinitätsbeanspruchung gestatten. Bisher waren diese Versuche ohne Erfolg, da es nicht möglich war, aus dem Diäthyl- und Dipropylglykolsäureester durch Umsetzung mit n-Propyl- bzw. n-Butylmagnesiumbromid die erwarteten Pinakone zu erhalten. Die Reaktion bleibt in diesen Fällen bei der Bildung der Oxyketone stehen.[3]) Es wird daher

[1]) Vgl. Grignard, Compt. rend. **138**, 1108 (1901); Ann. chim. phys. [7] **24**, 450 (1901); Houben, Ber. d. d. chem. Ges. **36**, 2898 1903); Janowsky, Zentralbl. **1908**, II, 1412.

[2]) Parry, Journ. chem. soc. **99**, 1173 (1911).

[3]) Das gleiche beobachtete ich auch bei Versuchen zur Darstellung des as-Diphenylditolyl- und as-Diphenyldianisylglykols. Ich beabsichtigte, durch Untersuchung der Pinakolinumlagerung

Digitized by Google

erforderlich sein, eine neue Methode zur Gewinnung dieser Pinakone auszuarbeiten, doch müssen diese Versuche auf günstigere Zeiten verschoben werden.

Zur bequemeren Orientierung habe ich am Schlusse der Abhandlung die bisher untersuchten unsymmetrischen Pinakone und die aus ihnen bei der Wasserabspaltung entstehenden Pinakoline übersichtlich zusammengestellt. Die Tabelle zeigt aufs deutlichste den außerordentlich mannigfaltigen und scheinbar ganz regellosen Verlauf dieser Umlagerungen. Die vorstehend entwickelten Anschauungen über den Mechanismus der Pinakolinumlagerung und den Einfluß der Affinitätsbeanspruchung der am Aufbau des Pinakonmoleküls beteiligten Radikale auf den Verlauf der Umlagerung ermöglichen es, alle diese Reaktionen in einheitlicher und befriedigender Weise zu erklären.

Spezieller Teil.

Der spezielle Teil der vorliegenden Arbeit, der in Gemeinschaft mit den Herren Fritz Kremers[1]) und Adolf Schweinheim (†)[2]) ausgeführt wurde, zerfällt in Untersuchungen über *acyclische* und *cyclische* Pinakone. An die Besprechung des *as-Dimethyl-di-n-propylglykols* und *as-Dimethyl-di-n-butylglykols* schliessen sich Untersuchungen über die Pinakolinumlagerung des *Tetraäthylglykols* und des *1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykols* an, die zwar nicht in unmittelbarem Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit stehen, aber zum Zwecke der Richtigstellung von

---

dieser Pinakone den Einfluß der Substitution auf die Valenzverteilung im Benzolring zu studieren. Die Untersuchungen in dieser Richtung werden fortgesetzt. Vgl. auch im experimentellen Teil unter Tetraäthylglykol.

[1]) Inaug.-Diss. Bonn, 1913.

[2]) Inaug.-Diss. Bonn, 1914. Herr Dr. Adolf Schweinheim ist am 27. November 1916 als Unteroffizier des Res.-Fußart.-Regts. Nr. 18 gefallen. Ich habe in ihm einen strebsamen, unermüdlichen und tüchtigen Mitarbeiter verloren, dem ich stets ein ehrendes Andenken bewahren werde. H. Meerwein.

Digitized by Google

Literaturangaben, die sich im Widerspruch mit unseren Resultaten befanden, erforderlich waren. Von *cyclischen* Pinakonen werden das *as-Dipropyltetramethylenglykol* und das *as-Diäthylpentamethylenglykol* neu beschrieben, und im Anschluß daran einige ergänzende Beobachtungen über das schon in der früheren Abhandlung besprochene *as-Diphenylpentamethylenglykol* mitgeteilt.

I. Acyclische Pinakone.

(Mitbearbeitet von *A. Schweinheim.*)

1. as-Dimethyl-di-n-propylglykol,

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(OH)-C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_2.CH_2.CH_3\\CH_2.CH_2.CH_3\end{matrix}.$$

Das Glykol wurde durch Umsetzung von Dimethylglykolsäureester mit n-Propylmagnesiumbromid gewonnen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(OH)-C\!<\!\begin{matrix}O\\OCH_3\end{matrix} \xrightarrow{2\,C_3H_7MgBr} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(OH)-C(OH)\!<\!\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}.$$

Wie bereits in der früheren Abhandlung betont, ist zur Erzielung einer vollständigen Umsetzung bei der Einwirkung von Alkylmagnesiumhaloiden auf Oxysäureester ein größerer Überschuß von Alkylmagnesiumverbindung (4 Mol.) erforderlich, da ein Teil derselben durch das alkoholische Hydroxyl des Oxysäureesters zersetzt wird. Trotzdem bleibt im vorliegenden Falle die Ausbeute erheblich hinter der theoretischen zurück infolge einer überraschenden Nebenreaktion, die sich durch Entwicklung reichlicher Mengen Propylen zu erkennen gibt. Es handelt sich hierbei um eine Reduktionswirkung der metallorganischen Verbindung unter Abspaltung von Propylen, die etwa nach folgendem Schema verläuft:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(OH)-C\!<\!\begin{matrix}O\\OCH_3\end{matrix} \xrightarrow[-\text{Propylen}]{C_3H_7MgBr} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(OH)-C\!<\!\begin{matrix}OMgBr\\H\\OCH_3\end{matrix}$$

$$\downarrow\ C_3H_7\ MgBr$$

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(OH)-CH(OH)C_3H_7 \xleftarrow{HCl} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(OH)-C\!<\!\begin{matrix}OMgBr\\H\\C_3H_7\end{matrix}$$

Digitized by Google

Die Reaktion führt also zur Bildung des *Dimethylmonopropylglykols*. Die gleiche Nebenreaktion beobachteten wir auch bei der Darstellung des as-Dimethyldibutylglykols sowie des as-Dipropyltetramethylen- und as-Diäthylpentamethylenglykols. Ähnliche reduzierende Wirkungen metallorganischer Verbindungen sind bereits von verschiedenen Forschern festgestellt worden. So wird Chloral durch Zinkäthyl zum Trichloräthylalkohol[1]), Benzpinakon durch dasselbe Reagens zum Benzpinakolinalkohol[2]) und Cyclohexanon durch Butylmagnesiumjodid zum Cyclohexanol[3]) reduziert. Ein dem vorliegenden völlig analoger Fall wurde von Letellier[4]) beobachtet, der bei der Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf β-Oxypivalinsäureester neben dem normalen Glykol

$$CH_2OH.C(CH_3)_2.C(OH)(C_2H_5)_2$$

in geringer Menge ein zweites Glykol von der Formel

$$CH_2OH.C(CH_3)_2.CH(OH)C_2H_5$$

erhielt.

Zu einer aus 246 g n-Propylbromid (2 Mol), 48 g Magnesium (2 Mol) und 600 ccm Äther bereiteten Lösung von Propylmagnesiumbromid läßt man unter guter Kühlung mit Eis-Kochsalz und kräftigem Turbinieren eine Lösung von 59 g Dimethylglykolsäuremethylester ($^1/_2$ Mol) in 300 ccm Äther langsam eintropfen. Die Reaktion verläuft ziemlich lebhaft. Sobald der gesamte Ester zugegeben ist, wird die Kühlung entfernt; sofort beginnt die Entwicklung eines kontinuierlichen Gasstromes. Nach 2—3tägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird das Reak-

[1]) Garzarolli, diese Annalen **210**, 63 (1881).

[2]) Delacre, Beilstein III. Aufl. II, 1905.

[3]) Sabatier und Mailhe, Compt. rend. **141**, 298 (1905).

[4]) Compt. rend. **146**, 343 (1908); Vgl. ferner Wagner, Ber. d. d. chem. Ges. **17**, Ref. 317 (1884); Markownikow, ebenda **16**, 2284 (1883); Jahresber. **1870**, 646; Schtscherbakow, Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1710 (1881); Grigorowitsch und Pawlow, ebenda **24**, Ref. 667 (1891); Kötz, diese Annalen **400**, 58 (1913); Gorski, Zentralbl. **1912**, II, 1527; **1913**, I, 2021; Egorowa, ebenda **1910**, I, 1003; **1915**, I, 1055; Konowalow, ebenda **1906**, II, 312.

Digitized by Google

tionsgemisch 2 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei ebenfalls noch eine reichliche Gasentwickelung auftritt. Das entwickelte Gas wurde durch Brom geleitet und durch die Bildung von Propylenbromid (Siedepunkt 144°) als Propylen identifiziert. Die Magnesiumverbindung wird mit Eis und verdünnter Schwefelsäure zerlegt, und die wäßrige Lauge wiederholt mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Ausschüttelungen werden über Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther abdestilliert, und das zurückbleibende dickflüssige Öl im Vakuum fraktioniert. Hierbei erhält man nur einen geringen Vorlauf an unverändertem Ester; die Hauptmenge des Reaktionsproduktes geht als farbloses, dickflüssiges Öl zwischen 95 und 115° unter 14 mm Druck über. Erhalten 73 g.

Die Größe des Siedepunktsintervalles sowie starke Schlierenbildung deuten darauf hin, daß keine einheitliche Verbindung vorliegt. Eine beim Hauptsiedep. 107° unter 14 mm Druck aufgefangene Probe wurde analysiert:

0,1382 g gaben 0,3428 CO_2 und 0,1595 H_2O.

Ber. für	$C_7H_{16}O_2$	$C_{10}H_{22}O_2$	Gef.
C	63,58	68,90	67,65
H	12,20	12,73	12,92

Die gefundenen Zahlenwerte lassen erkennen, daß ein Gemisch des gesuchten *as-Dimethyldipropylglykols* mit dem durch Reduktionswirkung des Propylmagnesiumbromids entstandenen *Dimethylmonopropylglykol* vorliegt. Eine Trennung des Gemisches durch fraktionierte Destillation ließ sich bei der geringen Siedepunktsdifferenz nicht erzielen. Für die weitere Untersuchung des as-Dimethyldipropylglykols ist die Beimengung des Dimethylmonopropylglykols ohne Bedeutung, da sich das bei der Wasserabspaltung aus diesem entstehende Propyl-isopropylketon leicht durch Destillation von dem aus dem as-Dimethyldipropylglykol sich bildenden Pinakolin trennen läßt.

Das as-Dimethyldipropylglykol ist auf dieselbe Weise

Digitized by Google

bereits von Parry[1]) dargestellt, der allerdings das Auftreten eines Nebenprodukts übersehen hat. Er gibt als Siedep. 105° unter 15 mm Druck an.

Umlagerung des as-Dimethyldi-n-propylglykols.

160 g Glykolgemisch läßt man unter kräftigem Turbinieren in 1300 g eiskalte konz. Schwefelsäure eintropfen. Um eine möglichst vollständige Polymerisation und damit eine leichte Abtrennung der nebenher entstehenden Butadiene zu erzielen, läßt man das Gemisch über Nacht im Eisschrank stehen. Das Reaktionsgemisch wird hierauf auf Eis gegossen, und die entstandenen Ketone mit Wasserdampf abgeblasen. Zur Entfernung der noch beigemengten ungesättigten Kohlenwasserstoffe wird das abgehobene Öl mit einer Auflösung von Kaliumpermanganat in Aceton bis zur bleibenden Rotfärbung versetzt. Das nach dem Abfiltrieren des Manganschlammes und Abdestillieren des Acetons zurückbleibende Öl wird getrocknet und wiederholt unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Es zerfällt hierbei in einen von 130—140° siedenden Anteil (26 g) mit dem Hauptsiedep. 135—136° und einen von 180—195° siedenden Anteil (60 g) mit dem Hauptsiedep. 186—188°.

Die bei 135—136° siedende Fraktion stellt ein farbloses, stark pfefferminzartig riechendes, leichtbewegliches Öl dar. Die Elementaranalyse ergab die Zusammensetzung $C_7H_{14}O$.

0,0936 g gaben 0,2525 CO_2 und 0,1048 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{14}O$	Gef.
C	73,61	73,57
H	12,36	12,53

[1]) Journ. chem. Soc. **99**, 1171 (1911). In einer nach Vollendung der vorliegenden Untersuchung veröffentlichten Abhandlung (Zentralbl. **1915**, I, 877) macht W. Parry auch Mitteilungen über die Pinakolinumlagerung des as-Dimethyldi-n-propylglykols. Nach seinen Untersuchungen entsteht hierbei ausschließlich das Propyl-tertiärhexylketon. Das von ihm beschriebene Semicarbazon dieses Pinakolins (Schmelzp. 145°) ist jedoch gerade dasjenige des isomeren 1,1,1-Methyl-dipropylacetons.

Digitized by Google

Die Verbindung stellt das aus dem Dimethylmonopropylglykol durch Wasserabspaltung entstandene *Propylisopropylketon* dar:

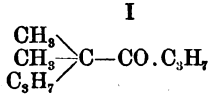
$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!C(OH)-CH(OH)C_3H_7 \xrightarrow{-H_2O} \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!>\!CH-CO.C_3H_7 .$$

Das aus dem Keton gewonnene *Semicarbazon* bildet nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin feine, weiche Nadeln vom Schmelzp. 119°.

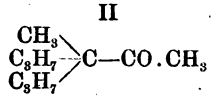
Zum Zwecke der Identifizierung stellten wir das Propyl-isopropylketon durch Oxydation des aus Isobutyraldehyd und 'n-Propylmagnesiumbromid gewonnenen Propyl-isopropylcarbinols[1]) (Siedep. 141—142°) dar und fanden völlige Übereinstimmung in den physikalischen und chemischen Eigenschaften beider Verbindungen. Das Propyl-isopropylketon wurde auf anderem Wege bereits von Blaise[2]) dargestellt, der den Siedepunkt zu 129—130°, den Schmelzpunkt des Semicarbazons zu 117—118° angibt. Worauf die nicht unerheblichen Abweichungen dieser Angaben von unseren Beobachtungen zurückzuführen sind, wurde nicht aufgeklärt.

Die von 180—190° siedende Fraktion des aus dem as-Dimethyldipropylglykol erhaltenen Ketongemisches besteht, wie bereits im theoretischen Teil hervorgehoben, aus den beiden theoretisch möglichen Pinakolinen, dem *Propyl-tertiärhexyl-keton* (I) und dem *1,1,1-Methyldipropylaceton* (II):

I



II



Um zunächst die Anwesenheit der beiden Pinakoline zu beweisen, und zugleich einen Aufschluß über das Mengenverhältnis der beiden Ketone zu gewinnen, haben wir das Ketongemisch der Oxydation mit mäßig konz. Salpetersäure unterworfen. Hierbei entstehen neben-

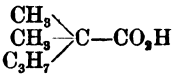
[1]) Muset, Bull. de l'Acad. royale Belg. **1906**, 775.

[2]) Compt. rend. **132**, 479 (1901).

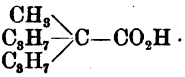
Digitized by Google

einander die *Dimethylpropylessigsäure* (I) und die *Methyldipropylessigsäure* (II):

I



II



Aus dem Mengenverhältnis der erhaltenen Säuren berechnet sich das Mengenverhältnis des Propyl-tertiärhexylketons zum 1,1,1-Methyldipropylaceton zu etwa 11 : 8.

30 g Pinakolingemisch läßt man unter kräftigem Turbinieren in 300 ccm zum Sieden erhitzte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,25 eintropfen. Die unter lebhafter Entwickelung von Stickoxyden eintretende Reaktion läßt man unter gelindem Erwärmen und ständigem Rühren weitergehen, bis der Pinakolingeruch vollständig verschwunden ist, was nach etwa 2 Stunden erreicht ist. Die entstandenen Säuren werden mit Wasserdampf abgeblasen und durch Aufnehmen in Natronlauge und Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure gereinigt. Durch wiederholte Destillation im Vakuum läßt sich das erhaltene Säuregemisch unschwer in zwei Fraktionen zerlegen: Fraktion I (4,5 g) mit dem Siedep. 105—108° unter 14 mm Druck, Fraktion II (4 g) mit dem Siedep. 118 bis 122° unter 14 mm Druck.

Fraktion I stellt nach dem Ergebnis der Titration die *Dimethylpropylessigsäure* dar.

0,3385 g verbrauchten 26,05 ccm $^n/_{10}$-KOH.

	Ber. für $C_7H_{14}O_2$	Gef.
Äquiv.	130,1	129,9

Die Säure ist bereits von Haller und Bauer[1]) dargestellt. Sie fanden den Siedep. 101—102° bei 11 mm Druck in guter Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen.

Die höher siedende Fraktion II erstarrt sehr bald zu feinen Blättchen, die nach dem Trocknen auf Ton den Schmelzp. 43—44° zeigen. Elementaranalyse und

[1]) Compt. rend. 148, 129 (1909).

Digitized by Google

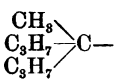
Titration zeigen, daß die bisher unbekannte *Methyldipropylessigsäure* vorliegt.

I. 0,1535 g gaben 0,3854 CO_2 und 0,1558 H_2O.
II. 0,1800 g verbrauchten 11,57 $^n/_{10}$-KOH.

	Ber. für $C_9H_{18}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	68,29	68,47	—
H	11,47	11,36	—
Äquiv.	158,1	—	155,6

Nachdem somit das Vorliegen der beiden theoretisch möglichen Pinakoline erwiesen war, sahen wir uns nach einer Methode um, die beiden Isomeren möglichst quantitativ voneinander zu trennen. Dies gelang verhältnismäßig leicht auf Grund der Beobachtung, daß sich das Propyl-tertiärhexyl-keton erheblich langsamer mit Semicarbazid vereinigt als das isomere 1,1,1-Methyldipropylaceton.[1]) Außerdem ist die Löslichkeit der beiden Semicarbazone sehr verschieden.

1,1,1-Methyldi-n-propylaceton,



20 g Pinakolingemisch werden mit der für die Hälfte berechneten Menge Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat in üblicher Weise angesetzt. Nach dreitägigem Stehen wird das unveränderte Pinakolin mit Wasserdampf abdestilliert und das zurückbleibende *Semicarbazon* aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisiert. Es bildet strahlig angeordnete, dicke Nadeln vom scharfen Schmelzpunkt 149—150°.

0,1289 g gaben 21,9 ccm Stickgas bei 16,5° u. 756,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{23}ON_3$	Gef.
N	19,75	19,94

[1]) Zur Geschwindigkeit der Semicarbazonbildung bei Ketonen vgl. Michael, Journ. prakt. Chem. [2] **60**, 349 (1899); **72**, 543 Anm.; Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4038 (1901); **39**, 2146 (1906); Stewart. Journ. chem. Soc. **87**, 185 (1905).

Digitized by Google

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit 20prozentiger Oxalsäure abgeschiedene *1,1,1-Methyldipropylaceton* bildet ein farbloses, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl von starkem, campherartigem Geruch. Erhalten 8 g. Siedep. 191,5—192°.

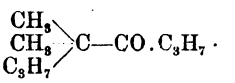
$d_4^{20} = 0{,}8351$; $n_D^{20} = 1{,}42927$.

0,1369 g gaben 0,3861 CO_2 und 0,1605 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,85	76,92
H	12,91	13,12
MR_D	48,39	48,23

Durch Salpetersäure wird das 1,1,1-Methyldipropylaceton in der oben angegebenen Weise glatt zur Methyldipropylessigsäure oxydiert. Erhalten 1,1 g Säure aus 2 g Pinakolin, Schmelzp. 44°.

n-Propyl-tertiärhexyl-keton (4,4-Dimethyl-5-keto-octan),



Das bei der Semicarbazonbildung unverändert zurückerhaltene Pinakolin wird mit einem größeren Überschuß an Semicarbazid behandelt. Nach einmonatigem Stehen ist die Semicarbazonbildung nahezu vollendet. Das nach dem Abblasen der letzten Pinakolinreste verbleibende *Semicarbazon* stellt eine zähflüssige Masse dar. Es ist in Ligroin bedeutend leichter löslich als das Semicarbazon des 1,1,1-Methyldipropylacetons. Durch Krystallisation aus Petroläther erhält man es in feinen, weichen Nadeln vom Schmelzp. 104°.

0,1347 g gaben 22,9 ccm Stickgas bei 18° u. 758 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{23}ON_3$	Gef.
N	19,75	19,89

Das aus dem Semicarbazon mit wäßriger Oxalsäure abgeschiedene *Propyl-tertiärhexyl-keton* stellt ein farbloses, leicht flüchtiges Öl von starkem, campherartigem Geruch dar. Erhalten 10 g. Siedep. 188,5—189°.

Digitized by Google

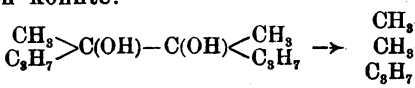
$d_4^{20} = 0{,}8295$; $n_D^{20} = 1{,}42634$.

0,1300 g gaben 0,3649 CO_2 und 0,1500 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,85	76,55
H	12,91	12,91
MR_D	48,39	48,27

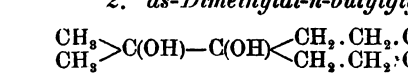
Das auf diese Weise ermittelte Mengenverhältnis des Propyl-tertiärhexyl-ketons zum 1,1,1-Methyldipropylaceton (10:8) in dem ursprünglichen Pinakolingemisch stimmt recht befriedigend mit dem aus dem Ergebnis der Oxydation abgeleiteten Wert (11:8) überein.

Das Propyltertiärhexylketon ist wahrscheinlich mit dem von Szymanski[1]) durch Wasserabspaltung aus dem *symmetrischen* Dimethyldi-n-propylglykol erhaltenen Pinakolin identisch, dessen Konstitution er jedoch nicht beweisen konnte:



Jedenfalls spricht der angegebene Siedep. 182—187° für diese Annahme. Es hätte demnach in diesem Falle, ähnlich wie bei der Umlagerung des sym-Dimethyldiäthylglykols[2]), die Wanderung einer Methylgruppe stattgefunden.

2. as-Dimethyldi-n-butylglykol,



Das as-Dimethyldibutylglykol wurde analog dem vorhergehenden durch Umsetzung von Dimethylglykolsäureester mit n-Butylmagnesiumbromid gewonnen. Bei der Darstellung des hierzu erforderlichen n-Butylalkohols aus Formaldehyd und n-Propylmagnesiumbromid nach dem Vorgange von Malengreau beobachteten wir, daß bei zu langer Reaktionsdauer die Ausbeute an n-Butyl-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1533 (1886).

[2]) Lawrinowitsch, diese Annalen **185**, 122 (1877); Herschmann, Wiener Monatsh. **14**, 233 (1893); Braun und Kittel, ebenda **27**, 803 (1903).

Digitized by Google

alkohol sehr erheblich abnimmt, während gleichzeitig ein höher siedendes Nebenprodukt, das *Formaldehyddi-n-butylacetal* $CH_2<\begin{matrix}O.C_4H_9\\O.C_4H_9\end{matrix}$, Siedep. 176—179°, auftritt. Die gleiche Beobachtung wurde bereits von Dupont[1]) gemacht. Bei richtig geleiteter Operation erhielten wir 77 Proz. Ausbeute an reinem, bei 177° siedendem n-Butylalkohol.

Bei der Darstellung des as-Dimethyldibutylglykols entsteht, analog wie bei der Gewinnung des as-Dimethyldipropylglykols als Nebenprodukt unter Abspaltung von Butylen das *Dimethylmonobutylglykol*

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C(OH)—CH(OH).CH_2.CH_2.CH_2.CH_3.$$

Aus 274 g n-Butylbromid (Siedep. 100—101°), 48 g Magnesium und 59 g Dimethylglykolsäuremethylester wurden 80 g Glykolgemisch vom Siedep. 110—130° unter 10 mm Druck erhalten. Durch sorgfältiges Fraktionieren unter vermindertem Druck lassen sich die beiden Glykole voneinander trennen. 160 g Glykolgemisch ergaben:

I. 25 g einer Fraktion vom Siedep. 107—115° unter 10,5 mm Druck, mit dem Hauptsiedep. 109—113°, die, wie die Analyse zeigt, in der Hauptmenge das durch Butylenabspaltung entstehende *Dimethylmonobutylglykol* darstellt.

0,1349 g gaben 0,3227 CO_2 und 0,1527 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{18}O_2$	Gef.
C	65,69	65,24
H	12,41	12,67

II. 115 g *as-Dimethyldi-n-butylglykol* vom konstanten Siedep. 130,5—131° unter 9 mm Druck. Die Ausbeute an reinem Glykol beträgt demnach, bezogen auf den angewandten Ester, 56 Proz. d. Th. Das as-Dimethyl-

[1]) Compt. rend. 148, 1523 (1909); vgl. ferner Pariselle, ebenda 148, 849 (1909). Wie wir durch einen besonderen Versuch feststellten, läßt sich bei der analogen Darstellung des n-Propylalkohols aus Formaldehyd und Äthylmagnesiumbromid auch nach 3tägiger Reaktionsdauer das Auftreten eines Acetals nicht beobachten.

Digitized by Google

dibutylglykol besitzt den bekannten schimmelartigen Geruch der Pinakone. Es erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur sehr bald zu einer festen, strahlig krystallinischen Masse vom Schmelzp. 32—32,5°. Eine Probe, aus wenig niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert, zeigt denselben Schmelzpunkt; das Glykol ist also bereits rein, was durch die Analyse bestätigt wird:

0,1642 g gaben 0,4287 CO_2 und 0,1912 H_2O.

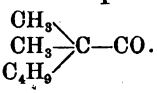
	Ber. für $C_{12}H_{26}O_2$	Gef.
C	71,22	71,21
H	12,96	13,03

Umlagerung des as-Dimethyldi-n-butylglykols.

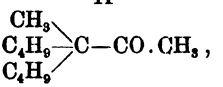
Die Umlagerung wurde in der gleichen Weise wie beim as-Dimethyldipropylglykol ausgeführt. Aus 115 g Glykol wurden 77 g des unter 15,5 mm Druck bei 103 bis 108° siedenden Pinakolingemisches erhalten, was einer Ausbeute von 73 Proz. entspricht.

Aus dem weiten Siedepunktsintervall, sowie aus der starken Schlierenbildung bei der Destillation läßt sich entnehmen, daß bei der Umlagerung die beiden theoretisch möglichen Pinakoline, das *n-Butyl-tertiärheptyl-keton* (I) und das *1,1,1-Methyldi-n-butylaceton* (II)

I



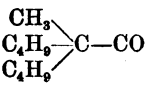
II



nebeneinander entstanden sind.

Die Trennung der isomeren Pinakoline gründet sich auch in diesem Fall auf die verschiedene Bildungsgeschwindigkeit ihrer Semicarbazone und deren außerordentlich verschiedene Löslichkeit in Ligroin.

1,1,1-Methyldi-n-butylaceton,



31 g Pinakolingemisch werden mit etwas mehr als der für die Hälfte berechneten Menge Semicarbazidlösung

Digitized by Google

versetzt. Nach mehrtägigem Stehen hat sich der größte Teil des 1,1,1-Methyl-dibutylaceton-semicarbazons in Form derber Krystallnadeln abgeschieden, die nach dem Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Ligroin scharf bei 108° schmelzen. Aus der vom Semicarbazon abfiltrierten Lösung wird das unangegriffene Pinakolin mit Wasserdampf abdestilliert. Hierbei bleibt eine geringe Menge eines Semicarbazons von gummiartiger Konsistenz zurück, aus dem durch Krystallisation aus Ligroin noch etwas von dem Semicarbazon des 1,1,1-Methyldibutylacetons vom Schmelzp. 108° gewonnen wird. Der nach dem Abdestillieren des Ligroins verbleibende Rest zeigt keine Neigung zur Krystallisation; er stellt das Semicarbazon des Butyltertiärheptylketons dar, aus dem sich bisher kein festes Semicarbazon gewinnen ließ. Im ganzen wurden 14,4 g krystallisiertes Semicarbazon erhalten, entsprechend 11 g Pinakolin. Bei der relativen Schwerlöslichkeit des 1,1,1-Methyl-dibutylaceton-semicarbazons in Ligroin und der außerordentlichen Leichtigkeit, mit der es sich bildet, darf man wohl annehmen, daß das 1,1,1-Methyldibutylaceton aus dem Pinakolingemisch nahezu quantitativ abgeschieden ist. Daraus berechnet sich das Mengenverhältnis der beiden isomeren Pinakoline, des Butyl-tertiärheptyl-ketons zum 1,1,1-Methyldibutylaceton wie etwa 7:4.

Verbrennung des 1,1,1-Methyl-dibutylaceton-semicarbazons:

0,1303 g gaben 19,5 ccm Stickgas bei 16,4° und 759,5 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{27}ON_3$	Gef.
N	17,45	17,64

Das aus dem Semicarbazon durch Erwärmen mit wäßriger Oxalsäure abgeschiedene *1,1,1-Methyldi-n-butylaceton* bildet ein farbloses, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl von eigentümlich süßlichem, weniger campherartigem Geruch. Siedep. 107,5—108,5° unter 14 mm Druck.

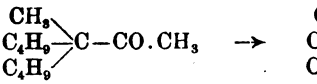
$d^{\frac{1}{4}}_{0} = 0{,}8380$; $n_D^{20} = 1{,}43667$.

0,1237 g gaben 0,3541 CO_2 und 0,1474 H_2O.

Digitized by Google

	Ber. für $C_{12}H_{24}O$	Gef.
C	78,18	78,07
H	13,13	13,33
MR_D	57,63	57,55

Die Konstitution des 1,1,1-Methyldibutylacetons wird bewiesen durch seine glatte Oxydation zur *Methyldibutylessigsäure* mit Hilfe von Salpetersäure:

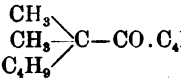


5 g Pinakolin wurden mit 100 ccm siedender 60prozentiger Salpetersäure unter kräftigem Turbinieren am Rückflußkühler erhitzt, bis der Pinakolingeruch verschwunden ist. Die durch Wasserdampfdestillation gereinigte Methyldibutylessigsäure bildet ein dickflüssiges Öl von fettsäureartigem Geruch. Siedep. 158—159° unter 18 mm Druck. Erhalten 3,0 g.

I. 0,1700 g gaben 0,4440 CO_2 und 0,1851 H_2O.
II. 0,2420 g verbrauchten 13,2 ccm $^n/_{10}$-KOH.

	Ber. für $C_{11}H_{22}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	70,90	71,23	—
H	11,91	12,18	—
Äquiv.	186,2	—	183,3

n-Butyl-tertiärheptyl-keton (*5,5-Dimethyl-6-ketodekan*),



Das bei der Semicarbazonbildung unangegriffen gebliebene Pinakolin, das das *n-Butyl-tertiärheptyl-keton* darstellen muß, wird durch Destillation im Vakuum gereinigt. Es siedet bei 105,5—106,5° unter 15 mm Druck, also etwa 3° niedriger als das isomere 1,1,1-Methyldibutylaceton. Da das aus dem eben erwähnten, nicht krystallisierenden Semicarbazon durch Zusetzen mit wäßriger Oxalsäure erhaltene Pinakolin den gleichen Siedepunkt und die gleichen physikalischen Eigenschaften besitzt, wurden beide Anteile vereinigt. Im ganzen wurden

Digitized by Google

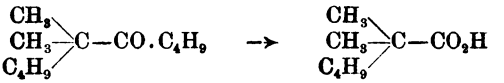
16,6 g reines Butyl-tertiärheptyl-keton als farbloses, leicht bewegliches Öl erhalten. Auch dieses Pinakolin besitzt einen mehr süßlichen, weniger campherartigen Geruch, der also wohl auf die Anwesenheit der Butylgruppe zurückzuführen ist.

$d_4^{20} = 0{,}8323$; $n_D^{20} = 1{,}43420$.

0,1469 g gaben 0,4220 CO_2 und 0,1747 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{24}O$	Gef.
C	78,18	78,35
H	13,13	13,31
MR_D	57,63	57,65

Die Oxydation des Butyl-tertiärheptyl-ketons zur *Dimethyl-n-butylessigsäure* mittels Salpetersäure



verläuft nicht besonders glatt. Es entstehen nebenher reichliche Mengen stickstoffhaltiger Verbindungen, auch scheinen höher siedende Säuren aufzutreten, was auf einen unvollständigen Abbau hindeutet. Durch wiederholte Vakuumdestillation erhält man die *Dimethyl-n-butylessigsäure* als verhältnismäßig dünnflüssiges Öl vom Siedepunkt 120—122° unter 15 mm Druck.

I. 0,1396 g gaben 0,3421 CO_2 und 0,1414 H_2O.

II. 0,2139 g verbrauchten 14,79 $^n/_{10}$-KOH.

	Ber. für $C_8H_{16}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	66,61	66,83	—
H	11,19	11,33	—
Äquiv.	144,1	—	144,6

3. *Über das Tetraäthylglykol und dessen Verhalten bei der Wasserabspaltung.*

Die folgenden Untersuchungen über das Verhalten des Tetraäthylglykols bei der Wasserabspaltung wurden veranlaßt durch zwei Mitteilungen von Kohn[1]) und Samec[2]), nach denen bei dieser Reaktion kein wahres

[1]) Wiener Monatsh. **26**, 112 (1905).

[2]) Wiener Monatsh. 28, 748 (1907).

Digitized by Google

Pinakolin $(C_2H_5)_3C.CO.C_2H_5$, sondern ein mit diesem isomeres Alkylenoxyd von nicht genau festgestellter Struktur entstehen soll. War diese Angabe richtig, so lag die Möglichkeit vor, daß die Pinakoline, wenigstens in einzelnen Fällen, durch sekundäre Umlagerung der zunächst sich bildenden Äthylenoxyde entstanden sein konnten. Damit wäre aber die in der Einleitung gegebene Voraussetzung für die vorliegende Untersuchung und ihre sämtlichen Schlußfolgerungen hinfällig gewesen.

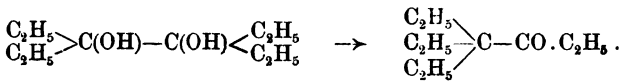
Die Gründe, die die genannten Autoren veranlaßten, die Ketonnatur des erhaltenen Pinakolins zu bezweifeln, waren die Unfähigkeit desselben zur Oximbildung und sein indifferentes Verhalten gegenüber Zinkäthyl. Beide Gründe sind nicht stichhaltig. Die Indifferenz mancher Ketone gegenüber den bekannten Ketonreagenzien, Hydroxylamin, Semicarbazid, Phenylhydrazin usw., die auf sterische Gründe zurückgeführt werden muß, ist bekannt, sie bietet im Hinblick auf die Häufung der Äthylgruppen im vorliegenden Pinakolin nichts Auffallendes. Das weiter unten beschriebene 1,1-Äthylpropionylcyclohexan, dessen Struktur dem vorliegenden Pinakolin in gewissem Sinne ähnelt, zeigt die gleiche Unfähigkeit zur Oxim- und Semicarbazonbildung. Auch das indifferente Verhalten gegenüber Zinkäthyl kann nicht mehr gegen die Formel eines Pinakolins angeführt werden, da, wie weiter unten gezeigt wird, das ähnlich gebaute 3-Äthyl-3-oxy-4-ketohexan $(C_2H_5)_2C(OH).CO.C_2H_5$ ebenfalls nicht mit Äthylmagnesiumbromid reagiert. Die von Kohn und Samec gewonnenen, recht komplizierten Ergebnisse der Oxydation mit Kaliumpermanganat lassen sich, wie schon von Samec anerkannt worden ist[1]), sehr wohl mit der Formel des Pinakolins vereinigen. Zudem war das von Kohn und Samec untersuchte Pinakolin zweifellos stark mit ungesättigten Substanzen (Kohlenwasserstoff oder Olefinalkohol) verunreinigt, da es schon in der Kälte

[1]) A. a. O. S. 763.

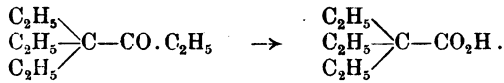
Digitized by Google

lebhaft von Kaliumpermanganat angegriffen wurde, während reines Pinakolin gegen Permanganat in der Kälte völlig beständig ist.

Durch unsere Untersuchung wurde denn auch einwandfrei bewiesen, daß sich das Tetraäthylglykol vollkommen dem Verhalten der übrigen Pinakone anschließt, indem es bei der Wasserabspaltung unter Wanderung einer Äthylgruppe in ein wahres Pinakolin, das *Äthyltertiärheptyl-keton* übergeht:



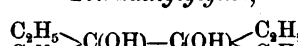
Beweisend für die Konstitution des Pinakolins ist die glatte Bildung der *Triäthylessigsäure* bei der Oxydation mit Salpetersäure:



Es fügt sich demnach auch das Tetraäthylglykol der allgemeinen Regel, daß rein aliphatische α-Glykole bei der Wasserabspaltung keine Alkylenoxyde liefern.

Auf Grund dieses Ergebnisses darf man wohl annehmen, daß auch die von Zumpfe[1]) bzw. Goldberger und Tandler[2]) untersuchten Pinakone, das Tetrapropylglykol und das sym-Diäthyldipropylglykol entgegen den Angaben dieser Autoren bei der Wasserabspaltung in wahre, zur Gruppe der Ketone gehörige Pinakoline übergehen. Auf eine Nachprüfung dieser Arbeiten haben wir verzichtet.

Tetraäthylglykol,



Wir versuchten zunächst das Tetraäthylglykol analog dem gewöhnlichen Pinakon[3]) durch Umsetzung von Oxal-

[1]) Wiener Monatsh. **25**, 124 (1904).

[2]) Wiener Monatsh. **26**, 1473 (1905).

[3]) Valeur, Compt. rend. **132**, 834 (1901).

Digitized by Google

säureäthylester mit Äthylmagnesiumbromid darzustellen. Die Ausbeute an Glykol war jedoch äußerst gering, weil die Reaktion zum größten Teil bei der Bildung eines Oxyketons, des *3-Äthyl-3-oxy-4-ketohexans*[1]) stehen bleibt[2]):

$$C_2H_5O\!>\!C\!-\!C\!<\!O\atop OC_2H_5 \xrightarrow{3\,C_2H_5MgBr} C_2H_5\atop C_2H_5\!>\!C(OH)\!-\!CO\,.\,C_2H_5\,.$$

Zum gleichen Ergebnis führte die Umsetzung des Diäthylglykolsäureesters mit Äthylmagnesiumbromid. Auch hier wurde fast ausschließlich das 3-Äthyl-3-oxy-4-ketohexan erhalten. Durch einen besonderen Versuch überzeugten wir uns, daß dieses Oxyketon weder in ätherischer noch in Benzol- oder Anisollösung in nennenswertem Maße mit Äthylmagnesiumbromid reagiert.

Wir haben dann schließlich das Tetraäthylglykol mit recht befriedigender Ausbeute durch Reduktion von Diäthylketon mit Magnesiumamalgam dargestellt.[3]) In Übereinstimmung mit den Literaturangaben fanden wir den Schmelzpunkt bei 28°, den Siedepunkt bei 110—112° unter 10 mm Druck.

---

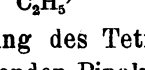
[1]) Das 3-Äthyl-3-oxy-4-ketohexan ist bereits von Blaise und Mailhe [Ann. chim. phys. [8] **15**, 556, 565 (1908)] auf ähnlichem Wege, durch Einwirkung von Äthylmagnesiumbromid auf Semiorthooxalester dargestellt. In Übereinstimmung mit diesen Autoren fanden wir den Siedepunkt bei 71—74° unter 15 mm Druck.

[2]) Vgl. Kalischew, Zentralbl. **1914**, II, 1261. Eine eigenartige Reaktion beschreibt Frumina (Bull. de l'acad. Royale Belg. **1909**, 1152), wonach durch Umsetzung von Oxalsäuremethylester mit Äthylmagnesiumjodid *sym-Dimethyldiäthylglykol* entstehen soll. Die Angabe erscheint wenig glaubhaft. Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß Frumina in dem angeblichen Glykol ein Gemisch des 3-Äthyl-3-oxy-4-ketohexans mit wenig Tetraäthylglykol unter Händen hatte. Vgl. auch Egorswa, Zentralbl. **1910**, I, 1003; **1915**, I, 1055; Wenus, ebenda **1915**, I, 1055.

[3]) Vgl. Richard und Langlais, Bull. soc. chim. [4] **7**, 456 (1910); D. R. P. 251330, 251331.

Digitized by Google

Umlagerung des Tetraäthylglykols:
Äthyltertiärheptylketon (3,3-Diäthyl-4-ketohexan),



Die Umlagerung des Tetraäthylglykols wurde, wie bei den vorhergehenden Pinakonen, durch Eintragen des verflüssigten Glykols in eiskalte, konz. Schwefelsäure bewirkt. Das in einer Ausbeute von 37,7 Proz. entstehende *Äthyltertiärheptylketon* bildet ein farbloses, leicht flüchtiges Öl von angenehm campherartigem Geruch. Siedep. 194 bis 195° (Kohn, 189—190°).

$d_4^{\frac{1}{2}°} = 0{,}8501$; $n_D^{\frac{1}{2}0} = 1{,}43519$.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$		Gef.
	O<	O″	
MR_D	47,82	48,39	47,95

0,1632 g gaben 0,4617 CO_2 und 0,1930 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{20}O$	Gef.
C	76,85	77,14
H	12,91	13,23

Die Molekularrefraktion stimmt zufälligerweise nahezu auf die Formel eines Alkylenoxyds. Bei der Häufung der Äthylgruppen ist jedoch im vorliegenden Falle mit einer erheblichen Depression der Molekularrefraktion zu rechnen.[1]) Man erkennt an diesem Beispiel sehr hübsch, daß, ohne Beachtung der feineren, erst durch die Arbeiten von K. v. Auwers bekannt gewordenen konstitutionellen Einflüsse, die Molekularrefraktion leicht zu falschen Schlüssen hinsichtlich der Konstitution führen kann.

Durch mäßig verdünnte Salpetersäure (spez. Gew. 1,25) wird das Äthyl-tertiärheptyl-keton sehr glatt zur *Triäthylessigsäure* oxydiert. Aus 25 g Pinakolin wurden 15,5 g Triäthylessigsäure erhalten. In guter Übereinstimmung mit den Angaben von Haller[2]) fanden wir den Schmelzpunkt bei 38°, den Siedepunkt bei 121—122° unter 16 mm Druck.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **46**, 498 (1913).
[2]) Compt. rend. **148**, 130 (1909).

Digitized by Google

$d_4^{0,3} = 0{,}9119$, $n_D^{0,3} = 1{,}42778$.

I. 0,1428 g gaben 0,3488 CO_2 und 0,1433 H_2O.
II. 0,1542 g verbrauchten 22,47 ccm $^n/_{10}$-KOH.

	Ber. für $C_8H_{16}O_2$	Gef. I	II
C	66,61	66,62	—
H	11,19	11,31	—
Äquiv.	144,1	—	140,7
MR_D	40,68	40,64	—

Charakteristisch für die Triäthylessigsäure ist das schwerlösliche *Natriumsalz*, das sich aus verdünnter Natronlauge in glänzenden Blättchen abscheidet, die 3 Mol. Krystallwasser enthalten.

I. 0,2389 g gaben 0,0810 Na_2SO_4.
II. 0,5785 g verloren 0,1407 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{15}O_2Na + 3H_2O$	Gef. I	II
Na	10,47	10,97	—
H_2O	24,55	—	24,32

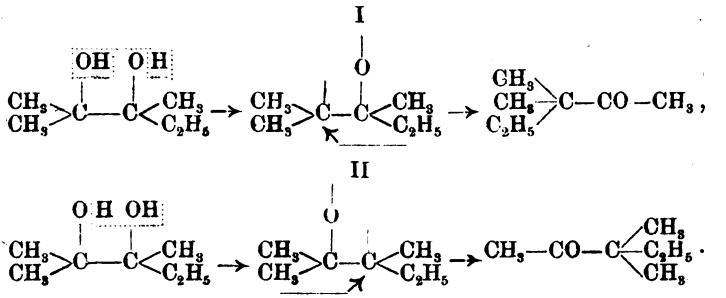
4. Über das 1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykol und dessen Verhalten bei der Wasserabspaltung.

Aus den von Lieben und seinen Schülern ausgeführten Untersuchungen über die Pinakolinumlagerung symmetrischer Pinakone schien hervorzugehen, daß die Methylgruppe bei diesen Umlagerungen leichter ihren Platz wechselt als ihre Homologen.[1]) Aus folgendem Grunde war es für uns von Interesse, die allgemeine Gültigkeit dieser Regel zu prüfen. Wie ich seinerzeit in Gemeinschaft mit R. Splittegarb[2]) feststellte, entsteht bei der Wasserabspaltung aus dem *Trimethyläthylglykol* ausschließlich das *Methyl-tertiäramyl-keton*. Wie aus folgendem Umlagerungsschema ersichtlich, läßt die Reaktion eine zweifache Auslegung zu:

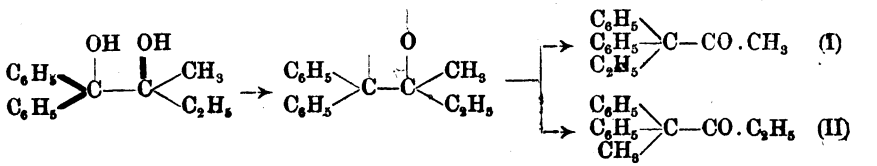
---

[1]) Wiener Monatsh. **26**, 35 (1905).
[2]) Diese Annalen **396**, 256 (1913).

Digitized by Google



Da nach den im theoretischen Teil gemachten Ausführungen die Affinitätsbeanspruchung der Methylgruppe größer ist als diejenige der Äthylgruppe, sollte man erwarten, daß das Hydroxyl der Dimethylcarbinolgruppe lockerer gebunden sei, die Reaktion also im wesentlichen nach dem Schema I verlaufe. Dies hat zur Voraussetzung, daß in diesem Falle, entgegen der Liebenschen Regel, die Äthylgruppe leichter wandert als die Methylgruppe. Zur experimentellen Prüfung dieser Frage haben wir das Verhalten des *1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykols* bei der Pinakolinumlagerung untersucht. Die Art der Wasserabspaltung konnte in diesem Falle nicht zweifelhaft sein. Das Hydroxyl der Diphenylcarbinolgruppe ist sicherlich das labilere und wird daher im Verlauf der Reaktion als solches abgespalten. Es mußte sich daher leicht entscheiden lassen, ob in diesem Falle die Methyl- oder die Äthylgruppe ihren Platz wechselt. Je nachdem war das Auftreten des *1,1,1-Diphenyläthylacetons* (I) oder des *1,1-Diphenyldiäthylketons* (II) zu erwarten:

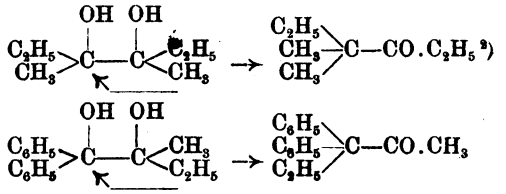


Wie die Untersuchung ergab, entsteht ausschließlich unter Wanderung der Äthylgruppe das 1,1,1-Diphenyläthylaceton. Man ist danach berechtigt, auch bei der Umlagerung des Trimethyläthylglykols die Wanderung

Digitized by Google

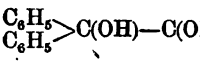
einer Äthylgruppe anzunehmen, so daß also die Umlagerung nach dem obigen Schema I verläuft. Es fügt sich somit auch dieses Glykol der festgestellten Gesetzmäßigkeit ein, wonach die Affinitätsbeanspruchung der Methylgruppe größer ist als die der Äthylgruppe.

Es verdient hervorgehoben zu werden, daß auf Grund des obigen Ergebnisses von einer allgemein gültigen Regel über die Wanderungsleichtigkeit der Radikale[1]) nicht mehr die Rede sein kann. Eine Gegenüberstellung der beiden Reaktionen:

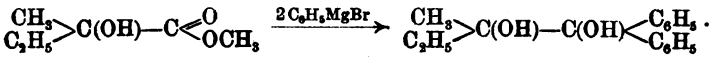


beweist, daß bald die Methyl- bald die Äthyl-gruppe leichter ihren Platz wechselt. Welche Gründe für den einen oder andern Verlauf der Reaktion maßgebend sind, ist nicht bekannt. Wahrscheinlich dürfte die verschiedene Stabilität der beiden theoretisch möglichen Pinakoline einen bestimmenden Einfluß ausüben.

1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykol,



Das Glykol wurde durch Umsetzung von Methyläthylglykolsäureester mit Phenylmagnesiumbromid dargestellt:



Aus 157 g Brombenzol, 24 g Magnesium und 33 g

[1]) Vgl. hierzu die Untersuchungen von **Montagne**, Rec. trav. chim. **26**, 253, 273 (1907); **29**, 150 (1910); **Elbs**, Journ. prakt. Chem. [2] **35**, 477, 505 (1887).

[2]) **Lawrinowitsch**, diese Annalen **185**, 124 (1877); **Herschmann**, Wiener Monatsh. **14**, 283 (1893); **Braun und Kittel**, ebenda **27**, 803 (1906).

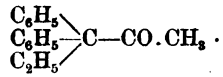
Digitized by Google

Methyläthylglykolsäure-methylester (Siedep. 151,6—152°) wurden 45 g Glykol vom Siedep. 202° unter 12 mm Druck gewonnen. Dasselbe stellt ein farbloses, äußerst zähflüssiges Öl dar, das keine Neigung zur Krystallisation zeigte.

0,1533 g gaben 0,4481 CO_2 und 0,1087 H_2O.

	Ber. für $C_{17}H_{20}O_2$	Gef.
C	79,64	79,72
H	7,87	7,93

Umlagerung des 1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykols: 1,1,1-Diphenyläthylaceton,



Das durch Eintragen des 1,1-Diphenyl-2,2-methyläthylglykols in eiskalte Schwefelsäure in einer Ausbeute von 70 Proz. gewonnene Pinakolin bildet ein ziemlich dünnflüssiges Öl vom Siedep. 179° unter 11 mm Druck. Beim Abkühlen erstarrt es leicht; durch Krystallisation aus wenig niedrig siedendem Petroläther erhält man derbe Blättchen vom Schmelzp. 27°.

0,1274 g gaben 0,4019 CO_2 und 0,0870 H_2O.

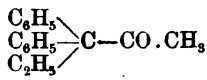
	Ber. für $C_{17}H_{18}O$	Gef.
C	85,66	85,70
H	7,62	7,61

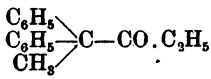
Das beim Kochen mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat sich leicht bildende *Semicarbazon* krystallisiert aus Alkohol in feinen Nadeln vom Schmelzp. 199—200°.

0,1043 g gaben 12,85 ccm Stickgas bei 17,5° u. 754 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{21}ON_3$	Gef.
N	14,27	14,39

Für das Pinakolin stehen die folgenden beiden Formeln zur Auswahl:

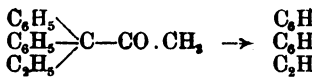




Es war leicht die Richtigkeit der ersten Formel

Digitized by Google

durch Abbau des Pinakolins zur *α,α-Diphenylbuttersäure* mittels Natriumhypobromit zu beweisen:

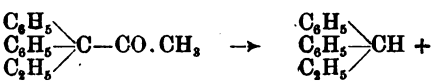


10 g Pinakolin werden mit einer aus 80 g Brom, 50 g Ätznatron und 500 ccm Wasser hergestellten Natriumhypobromitlösung 1 Stunde unter kräftigem Turbinieren zum Sieden erhitzt. Es findet reichliche Bromoformabscheidung statt. Nach Entfernung aller nicht sauren Bestandteile durch Ausschütteln mit Äther wird die gebildete Säure mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Natriumbisulfit ausgefällt. Die Säure erstarrt sofort krystallinisch und wird durch Krystallisation aus Alkohol in farnkrautartig verwachsenen Blättchen vom Schmelzp. 172—173,5° erhalten (3,5 g). Für die *α,α*-Diphenylbuttersäure wird der Schmelzp. 173—174° angegeben.[1])

0,1105 g verbrauchten 9,2 ccm $^n/_{10}$-KOH.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_2$	Gef.
Äquiv.	240,1	240,2

Einen weiteren Beweis für die Konstitution des Pinakolins bildet sein Verhalten beim Erhitzen mit Natronkalk. Hierbei wird es glatt in *Essigsäure* und *1,1-Diphenylpropan* gespalten:



19 g Pinakolin werden mit der dreifachen Menge feingepulverten Natronkalks $^1/_2$ Stunde auf 200° erhitzt. Das entstandene 1,1-Diphenylpropan (15 g) wird im Vakuum abdestilliert. Es siedet bei nochmaliger Destillation unter gewöhnlichem Druck bei 274—280°. Für das

[1]) Klingemann, diese Annalen 275, 86 (1893).

Digitized by Google

1,1-Diphenylpropan wird der Siedep. 278,5—280° angegeben.[1])

Zum Nachweis der entstandenen Essigsäure wird der Destillationsrückstand mit verdünnter Schwefelsäure übersäuert und die flüchtigen Säuren abdestilliert. Das Destillat wird nach der Neutralisation mit Ammoniak eingedampft und mit konz. Silbernitratlösung versetzt. Das ausfallende Silbersalz bildet nach der Krystallisation aus heißem Wasser glänzende Nadeln. Die Analyse beweist das Vorliegen von reinem Silberacetat.

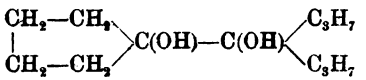
0,3379 g gaben 0,2187 Ag.

	Ber. für $C_2H_3O_2Ag$	Gef.
Ag	64,65	64,72

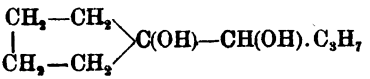
II. Cyclische Pinakone.

(Mitbearbeitet von *F. Kremers.*)

1. as-Di-n-propyltetramethylenglykol,



Bei der Darstellung des as-Dipropyltetramethylenglykols aus 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester und n-Propylmagnesiumbromid tritt die gleiche Nebenreaktion auf, die wir bei der Darstellung des as-Dimethyldipropyl- und as-Dimethyldibutyl-glykols beobachteten. Unter Abspaltung von Propylen bildet sich neben dem erwarteten as-Dipropyltetramethylenglykol in sehr erheblicher Menge (etwa 60 Proz. der gesamten Menge) das *Monopropyltetramethylenglykol*



Aus 144 g 1,1-Cyclopentanolcarbonsäuremethylester, 492 g n-Propylbromid und 96 g Magnesium erhielten wir

[1]) Konowalow u. Dobrowolsky, Zentralbl. 1905, II, 826. Für ein aus Diphenyläthylcarbinol durch Wasserabspaltung und Reduktion gewonnenes 1,1-Diphenylpropan fanden wir den Siedep. $_{140}$ bis 142° unter 11 mm Druck.

Digitized by Google

160 g des Glykolgemisches, das wenig konstant zwischen 137 und 149° unter 16 mm als farbloses, dickflüssiges Öl übergeht. Die Analyse der bei 137—138,5° übergehenden Fraktion (I) ergab, daß dieselbe aus einem Gemisch annähernd gleicher Teile Mono- und Dipropyltetramethylenglykols besteht, während die höchstsiedende Fraktion (II) einen auf reines Dipropyltetramethylenglykol stimmenden Wert lieferte.

I. 0,1471 g gaben 0,3782 CO_2 und 0,1508 H_2O.
II. 0,1665 g „ 0,4380 CO_2 „ 0,1759 H_2O.

	Ber. für		Gef.	
	$C_{12}H_{24}O_2$	$C_9H_{18}O_2$	I	II
C	71,93	68,29	70,12	71,75
H	12,08	11,47	11,47	11,82

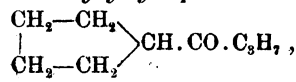
Da keines der beiden Glykole zum Krystallisieren zu bringen war, und eine Trennung durch Destillation sich wegen der geringen Siedepunktsdifferenz nicht glatt durchführen ließ, wurde das Glykolgemisch ohne weitere Reinigung der Wasserabspaltung unterworfen, da sich zeigte, daß eine Trennung der Pinakoline von dem aus dem Monopropyltetramethylenglykol entstehenden Butyrylcyclopentan keine Schwierigkeiten bereitete.

Umlagerung des as-Di-n-propyltetramethylenglykols.

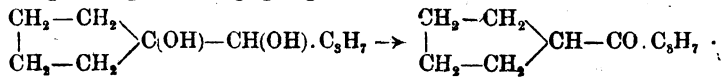
Das aus dem Glykol durch Erhitzen mit wäßriger Oxalsäure oder durch Eintragen in konz. Schwefelsäure in einer Ausbeute von etwa 50 Proz. entstehende Pinakolingemisch läßt sich durch sorgfältiges Fraktionieren in einen bei 195—200° siedenden Anteil (3 Tle.) und einen bei 230—240° siedenden Anteil (2 Tle.) zerlegen.

Die bei 195—200° siedende Fraktion besteht aus dem

Butyrylcyclopentan



das aus dem Monopropyltetramethylenglykol durch Wasserabspaltung hervorgegangen ist:



Digitized by Google

Das reine Butyrylcyclopentan geht bei gewöhnlichem Druck bei 198° als farbloses, gleichzeitig pfefferminzartig und nach höheren aliphatischen Ketonen riechendes Öl über.

0,1580 g gaben 0,4464 CO_2 und 0,1711 H_2O.

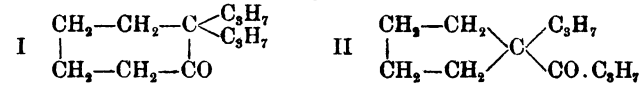
	Ber. für $C_9H_{16}O$	Gef.
C	77,08	77,05
H	11,51	12,11

Das *Oxim* bildet ein bei 135—138° unter 21 mm Druck siedendes, farbloses Öl. Das *Semicarbazon* bildet sich leicht und krystallisiert aus Ligroin in feinen Nadeln vom Schmelzp. 110—111°.

0,0986 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 18° und 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{10}H_{19}ON_3$	Gef.
N	21,35	21,45

Die bei 230—240° übergehende Fraktion des aus dem as-Dipropyltetramethylenglykol erhaltenen Ketongemisches besteht, wie schon im allgemeinen Teil hervorgehoben, aus den beiden theoretisch möglichen Pinakolinen, dem *2,2-Dipropylcyclohexanon* (I) und dem *1,1-Propylbutyrylcyclopentan* (II):



Die Trennung derselben gelingt leicht auf Grund der außerordentlich verschiedenen Löslichkeit ihrer Semicarbazone. Versetzt man das Pinakolingemisch in der üblichen Weise mit einer wäßrig-alkoholischen Lösung von Semicarbazidchlorhydrat und Natriumacetat, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit das Semicarbazon des 2,2-Dipropylcyclohexanons quantitativ ab. Nach mehrtätigem Stehen wird abgesogen und das Filtrat zur Entfernung geringer Mengen unangegriffenen Pinakolins mit Wasserdampf destilliert. Hierbei bleibt das Semicarbazon des 1,1-Propylbutyrylcyclopentans zunächst als dickflüssiges Öl zurück, das durch Verreiben mit verdünntem Alkohol krystallinisch wird. Auf 25 g des schwer löslichen Semi-

Digitized by Google

carbazons des 2,2-Dipropylcyclohexanons erhielten wir 14 g des leicht löslichen 1,1-Propylbutyryl-cyclopentan-semicarbazons. Die Menge des letzteren dürfte in Wahrheit etwas größer sein, da bei der relativ langsam verlaufenden Semicarbazonbildung des Propylbutyrylcyclopentans ein kleiner Teil desselben unangegriffen bleibt.

Das schwer lösliche *Semicarbazon des 2,2-Dipropylcyclohexanons* ist unlöslich in Ligroin, Äther und Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Alkohol. Bei der Krystallisation aus Alkohol zeigt es eine ganz auffallende Erscheinung. Es scheidet sich zunächst in Form feiner, rosettenartig gruppierter Nadeln ab, die die Flüssigkeit vollständig erfüllen. Nach einiger Zeit wird die Masse dünnflüssiger und die feinen Nadeln verwandeln sich in große, durchsichtige, prismatische Krystalle von anscheinend monoklinem Habitus. Bei nochmaliger Krystallisation dieser monoklinen Krystalle wiederholen sich die Erscheinungen in gleicher Weise. Beide Krystallformen zeigen den gleichen Schmelzp. 182°, so daß wohl keine Stereoisomerie, sondern nur ein auffallender Fall von Dimorphismus vorliegt.[1])

0,1470 g gaben 21,3 ccm Stickgas bei 14° und 763 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{25}ON_3$	Gef.
N	17,60	17,30

Das leicht lösliche *Semicarbazon des 1,1-Propylbutyrylcyclopentans* konnte bisher nicht in völlig reinem Zustande erhalten werden, da es stets durch geringe Mengen des Butyrylcyclopentan-semicarbazons verunreinigt ist, die sich wegen ihrer ähnlichen Löslichkeitsverhältnisse nur schwer voneinander trennen lassen. Aus Ligroin erhält man es in durchsichtigen, rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 116°.

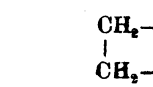
0,1174 g gaben 18,2 ccm Stickgas bei 18° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_{13}H_{25}ON_3$	Gef.
N	17,60	17,90

[1]) Ein völlig analoger Fall von Dimorphismus wurde von Wallach beim Semicarbazon des Carvotanacetons beobachtet [diese Annalen **336**, 36 (1904)].

Digitized by Google

2,2-Dipropylcyclohexanon.



Das aus dem schwer löslichen Semicarbazon vom Schmelzp. 182° durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene *2,2-Dipropylcyclohexanon* bildet ein farbloses, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl von intensivem, pfefferminzähnlichem Geruch. Siedep. 119 bis 120 unter 17 mm Druck.

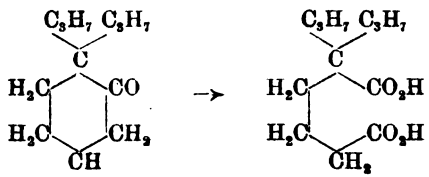
$d_4^{19°} = 0{,}9062$; $n_D^{19°} = 1{,}46172$.

0,1593 g gaben 0,4639 CO_2 und 0,1781 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{22}O$	Gef.
C	79,05	79,42
H	12,17	12,52
MR_I	55,42	55,25

Beachtenswert ist die recht beträchtliche Depression der Molekularrefraktion.

Zum Zwecke der Konstitutionsbestimmung wurde das 2,2-Dipropylcyclohexanon mit Salpetersäure oxydiert, in der Erwartung, hierbei die *α,α-Dipropyladipinsäure* zu erhalten:



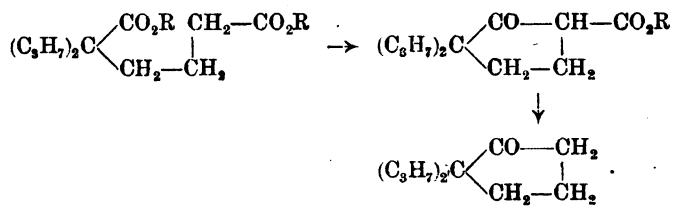
Die Oxydation verläuft jedoch, wie ich dies bereits beim 2,2-Diäthylcyclohexanon beobachtet hatte, wenig glatt, da nebenher reichliche Mengen von Nitroverbindungen entstehen. Unter diesen Umständen gelang es nicht, die *α,α*-Dipropyladipinsäure in reiner, krystallisierter Form zu erhalten. Immerhin gab die Analyse des Silbersalzes ziemlich gut auf dipropyladipinsaures Silber stimmende Werte:

0,3067 g gaben 0,1454 Ag.

	Ber. für $C_{12}H_{20}O_4Ag_2$	Gef.
Ag	48,62	47,41

Digitized by Google

Um das Vorliegen der α,α-Dipropyladipinsäure mit Sicherheit zu beweisen, verfuhren wir auf die gleiche Weise, wie seinerzeit[1]) bei der Oxydation des 2,2-Dimethylcycloheptanons, indem wir den über das Silbersalz leicht erhältlichen *Dimethylester* (Siedep.$_{18}$ 150—160°) durch Einwirkung von metallischem Natrium in den *Dipropylcyclopentanoncarbonsäureester* und weiterhin in das leicht charakterisierbare *2,2-Dipropylcyclopentanon* überführten:[2])

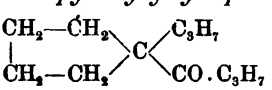


Das auf diesem Wege erhaltene *2,2-Dipropylcyclopentanon* bildet ein farbloses, leicht flüchtiges Öl von dem für die Pinakoline charakteristischen campher- und pfefferminzartigen Geruch. Das sich leicht bildende *Semicarbazon* bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol glänzende, rhombische Blättchen vom Schmelzp. 211°.

0,1012 g gaben 16,05 ccm Stickgas bei 19° u. 753 mm Druck.

	Ber. für $C_{12}H_{23}ON_3$	Gef.
N	18,70	18,81

1,1-Propylbutyrylcyclopentan,



Das aus dem leicht löslichen Semicarbazon vom Schmelzp. 116° durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure erhaltene *1,1-Propylbutyrylcyclopentan* bildet ein farbloses, leicht flüchtiges, pfefferminzartig riechendes Öl vom Siedep. 115—117° unter 18 mm Druck.

---

[1]) Diese Annalen **396**, 236 (1913).

[2]) Vgl. Dieckmann, diese Annalen **317**, 27 (1901).

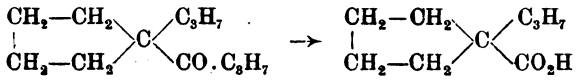
Digitized by Google

$d_4^{20} = 0{,}8952$; $n_D^{20} = 1{,}45544$.

0,1592 g gaben 0,4583 CO_2 und 0,1767 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{22}O$	Gef.
C	79,05	78,52
H	12,17	12,42
MR_D	55,42	55,26

Seine Konstitution wird durch die glatt erfolgende Oxydation zur *1,1-Propylcyclopentancarbonsäure* bewiesen:

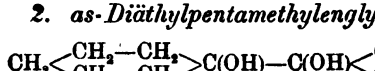


Aus 6 g 1,1-Propylbutyrylcyclopentan wurden 2,5 g 1,1-Propylcyclopentancarbonsäure als farbloses, dickflüssiges Öl vom Siedep. 142° unter 18 mm Druck erhalten. Beim Abkühlen erstarrt die Säure zu farblosen Nadeln, die bei + 7° schmelzen.

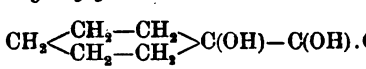
I. 0,1533 g gaben 0,3885 CO_2 und 0,1441 H_2O.
II. 0,2010 g verbrauchten 12,82 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für $C_9H_{16}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	69,17	69,12	—
H	10,33	10,52	—
Äquiv.	156,1	—	156,7

2. *as-Diäthylpentamethylenglykol,*



Auch bei der Darstellung dieses Glykols bildet sich als Nebenprodukt unter Äthylenabspaltung das *Monoäthylpentamethylenglykol*



Wir erhielten aus 158 g 1,1-Cyclohexanolcarbonsäuremethylester (Siedep.$_{16}$ 96°), 436 g Bromäthyl und 96 g Magnesium 144 g eines farblosen, dickflüssigen Öles vom Siedep. 136—143° unter 16 mm Druck. Dasselbe scheidet bei längerem Stehen Krystalle ab, die abgesogen und aus niedrig siedendem Petroläther umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzp. 61—63° bilden. Die Ver-

Digitized by Google

bindung stellt das oben erwähnte *Monoäthylpentamethylenglykol* dar.

0,1566 g gaben 0,3918 CO_2 und 0,1655 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}O_2$	Gef.
C	68,29	68,24
H	11,47	11,83

Das von dem krystallinischen Monoäthylpentamethylenglykol abgetrennte Öl besteht, wie aus der Elementaranalyse hervorgeht, aus einem Gemisch von Mono- und as-Diäthylpentamethylenglykol, die sich nicht weiter trennen lassen.

0,1981 g gaben 0,5051 CO_2 und 0,2127 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{18}O_2$	$C_{11}H_{22}O_2$	Gef.
C	68,29	70,90	69,54
H	11,47	11,91	12,01

Umlagerung des as-Diäthylpentamethylenglykols.

Die Ausbeute an Pinakolin, das in der bereits mehrfach beschriebenen Weise gewonnen wurde, war in vorliegendem Falle auffallend gering. Aus 170 g Glykol erhielten wir nur 33 g des Ketongemisches, das unter 20 mm Druck zwischen 90 und 112° als farbloses, angenehm riechendes Öl überdestillierte.

Die Trennung dieses Ketongemisches gelang sehr leicht auf Grund der Beobachtung, daß nur das eine der Ketone zur Oximbildung befähigt ist. Es wurde daher, um eine möglichst vollständige Oximierung zu erzielen, das Pinakolin mit einer wäßrig alkoholischen Lösung von überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat und Ätznatron im geschlossenen Rohr 20 Stunden auf 160° erhitzt. Das nach dem Verdünnen mit Wasser sich abscheidende Gemisch von Oxim und unangegriffenem Keton wurde mit Äther aufgenommen, getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum fraktioniert. Hierbei geht zunächst das nicht in Reaktion getretene Keton und darauf zwischen 130 und 142° bei 23 mm Druck das gebildete Oxim als farbloses, dickflüssiges Öl über. Dasselbe erstarrt sofort in der Vorlage und wird

Digitized by Google

durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol in durchsichtigen, quadratischen Tafeln vom Schmelzp. 70—72° erhalten.

0,3672 g gaben 28,7 ccm Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{17}ON$	Gef.
N	9,04	9,11

Aus der Analyse ergibt sich, daß das *Oxim* des aus dem obenerwähnten Monoäthylpentamethylenglykol durch Wasserabspaltung entstandenen *Propionylcyclohexanons* vorliegt:

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C(OH).CH(OH).C_2H_5 \rightarrow CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CH.CO.C_2H_5.$$

Das aus dem Oxim durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure abgeschiedene *Propionylcyclohexan* (*Hexahydropropiophenon*) bildet ein farbloses, nach Amylacetat riechendes Öl vom Siedep. 196° unter Atmosphärendruck und 88—89° unter 19 mm Druck.

$d_4^{20} = 0{,}9105$; $n_D^{20} = 1{,}45304$.

0,1620 g gaben 0,4571 CO_2 und 0,1749 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{16}O$	Gef.
C	77,08	77,01
H	11,51	12,08
MR_D	41,57	41,60

Das in üblicher Weise dargestellte *Semicarbazon* bildet aus Alkohol farblose, schimmernde Blättchen vom Schmelzp. 150—152°.

Das Propionylcyclohexan ist bereits auf anderem Wege von W. Scharvin[1]) und Hell und Schaal[2]) dargestellt worden. Die von diesen Forschern mitgeteilten Daten stimmen mit den von uns beobachteten gut überein.

1,1-Äthylpropionylcyclohexan,

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2-CH_2\\CH_2-CH_2\end{matrix}>C<\begin{matrix}CO.C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}.$$

Das bei der Behandlung mit Hydroxylamin nicht in Reaktion getretene Keton wird zur Entfernung von

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 2864 (1897).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 2232 (1909).

Digitized by Google

noch beigemengtem Oxim mit kalter, 12prozentiger Salzsäure geschüttelt, in der sich das Oxim leicht auflöst. Das auf diese Weise gereinigte und getrocknete Pinakolin destilliert unter 21 mm Druck konstant bei 109—111°. Es bildet ein farbloses, pfefferminzartig riechendes, mit Wasserdämpfen leicht flüchtiges Öl.

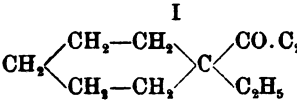
$d_4^{20} = 0{,}9178$; $n_D^{20} = 1{,}46292$.

0,1490 g gaben 0,4286 CO_2 und 0,1652 H_2O.

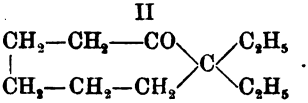
	Ber. für $C_{11}H_{20}O$	Gef.
C	78,50	78,44
H	11,91	12,40
MR_D	50,81	50,46

Für das Pinakolin steht die Formel eines *1,1-Äthylpropionylcyclohexans* (I) und eines *2,2-Diäthylcycloheptanons* (II) zur Auswahl.

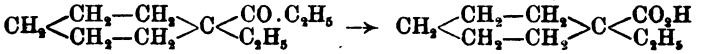
I



II



Es gelang leicht, die erste Formel als die richtige zu erweisen durch die außerordentlich glatt verlaufende Oxydation zur *1,1-Äthylcyclohexancarbonsäure*



Aus 14 g Pinakolin erhielten wir 10 g 1,1-Äthylcyclohexancarbonsäure als farbloses, rasch zu einer krystallinischen Masse erstarrendes Öl. Schmelzp. 39 bis 40°, Siedep. 140° unter 15 mm Druck.

I. 0,1520 g gaben 0,3858 CO_2 und 0,1391 H_2O.
II. 0,1283 g verbrauchten 13,80 $^n/_{10}$-NaOH.

	Ber. für $C_9H_{16}O_2$	Gef. I	Gef. II
C	69,17	69,22	—
H	10,33	10,24	—
Äquiv.	156,1	—	158,2

Die nach Abtrennung der 1,1-Äthylcyclopentancarbonsäure erhaltene Oxydationsflüssigkeit wurde sorgfältig auf etwaige Anwesenheit von α,α-Diäthylpimelinsäure untersucht, die sich bei der Oxydation von etwa

Digitized by Google

neben dem 1,1-Äthylpropionylcyclohexan vorhandenem 2,2-Diäthylcycloheptanon hätte bilden müssen. Es wurde jedoch keinerlei Andeutung für das Vorliegen dieser Säure beobachtet. Man muß danach annehmen, daß bei der Wasserabspaltung aus dem as-Diäthylpentamethylenglykol ausschließlich das 1,1-Äthylpropionylcyclohexan entsteht. Hierfür spricht, abgesehen von dem einheitlichen Siedepunkt des Pinakolins und der außerordentlich hohen Ausbeute (etwa 80 Proz.) an 1,1-Äthylcyclohexancarbonsäure, ferner der Umstand, daß das Pinakolin weder ein Oxim noch ein Semicarbazon liefert, während nach den allgemeinen Erfahrungen die cyclischen Ketone (vgl. z. B. das 2,2-Dipropylcyclohexanon und 2,2-Dimethylcycloheptanon) sehr leicht Semicarbazone bilden. Für das 1,1-Äthylpropionylcyclohexan ist die Unfähigkeit zur Oxim- und Semicarbazonbildung schon eher verständlich, da schon das oben beschriebene Propionylcyclohexan nur relativ schwer ein Semicarbazon liefert. Bemerkenswert ist allerdings, daß das seinerzeit von mir in Gemeinschaft mit H. Probst[1]) dargestellte 1,1-Äthylpropionylcyclo*pentan* ebenso wie das weiter oben beschriebene 1,1-Propylbutyrylcyclo*pentan* Semicarbazone bilden. Beim Übergang des Cyclopentanringes in den Cyclohexanring geht also diesen Verbindungen die Fähigkeit zur Bildung von Ketonkondensationsprodukten verloren, gewiß ein recht merkwürdiger Fall einer sogenannten sterischen Behinderung.

3. *Ergänzende Bemerkungen über das as-Diphenylpentamethylenglykol.*[2])

Charakteristisch für das as-Diphenylpentamethylenglykol ist sein glatter Zerfall in Cyclohexanon und Benzhydrol:

---

[1]) Diese Annalen **396**, 230 (1913).
[2]) Diese Annalen **396**, 239 (1913).

Digitized by Google

$$CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>C(OH).C(OH)<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}$$

$$\rightarrow CH_2<\begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\\CH_2\cdot CH_2\end{matrix}>CO + CH(OH)<\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}.$$

Dieser Zerfall findet sowohl beim Sieden des Glykols unter gewöhnlichem Druck, als auch beim Erhitzen mit alkoholischem Kali oder Schmelzen mit Ätzkali statt.[1]) Eine analoge Spaltung scheinen sämtliche aromatischen und fettaromatischen Pinakone zu erleiden. So zerfällt Benzpinakon[2]) in Benzhydrol und Benzophenon, sym-Diphenylditolylglykol[3]) in Phenyltolylcarbinol und Phenyltolylketon, as-Diphenyldiphenylenglykol[4]) in Fluorenol und Benzophenon, as-Dimethyldiphenylglykol[5]) in Aceton und Benzhydrol. Dieser leichte Zerfall des Moleküls scheint auf eine auffallend geringe Festigkeit der Bindung zwischen den beiden Carbinolkohlenstoffatomen in den Pinakonen hinzudeuten.

Über das Verhalten des as-Diphenylpentamethylenglykols bei der Wasserabspaltung ist bereits berichtet. Es entsteht hierbei unter Erhaltung des sechsgliedrigen Ringes ein sogen. *α*-Pinakolin, das *as-Diphenylpentamethylenoxyd.* Versuche, dasselbe in ein wahres *β*-Pinakolin überzuführen, scheiterten damals an der auffallenden Beständigkeit dieses Äthylenoxyds. Wie wir bereits in einer Anmerkung der früheren Arbeit erwähnten[6]), ist es uns inzwischen gelungen, das Äthylenoxyd durch Destillation über Chlorzink in glatter Weise in das isomere *1,1-Phenylbenzoylcyclohexan* umzulagern:

---

[1]) Beim Schmelzen des Glykols mit Ätzkali entsteht nebenher eine hochschmelzende Substanz der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}O$, die wahrscheinlich durch Kondensation von Cyclohexanon mit Benzhydrol unter Wasseraustritt entstanden ist. Sie krystallisiert aus Perchloräthylen in flachen, farblosen Nadeln vom Schmelzp. 254 bis 256°.

[2]) Thörner und Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1472 (1877).

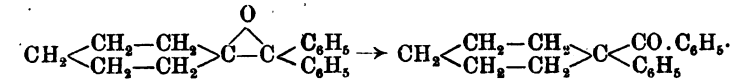
[3]) Thörner und Zincke, Ber. d. d. chem. Ges. **10**, 1476 (1877).

[4]) Meerwein, diese Annalen **396**, 246 (1913).

[5]) Erdmann, Diss. Rostock 1910 S. 14.

[6]) Diese Annalen **396**, 204 (1913).

Digitized by Google



10 g as-Diphenylpentamethylenoxyd werden in einem Kölbchen mit angeschmolzener Vorlage mit etwas pulverisiertem Chlorzink destilliert. Zwischen 340 und 350° geht ein gelbbraunes Öl über, das beim Reiben mit einem Glasstab rasch krystallinisch wird. Ausbeute 7,5 g. Aus Alkohol oder Petroläther erhält man das 1,1-Phenylbenzoylcyclohexan in Prismen vom Schmelzp. 73—74°.

0,1447 g gaben 0,4549 CO_2 und 0,1022 H_2O.

	Ber. für $C_{19}H_{20}O$	Gef.
C	86,31	85,74
H	7,63	7,90

Die Konstitution des 1,1-Phenylbenzoylcyclohexans folgt aus seiner glatten Spaltung in *Phenylcyclohexan* und *Benzoesäure* beim Schmelzen mit Ätzkali.

9 g 1,1-Phenylbenzoylcyclohexan werden im Nickeltiegel mit der vierfachen Menge Ätzkali eine halbe Stunde auf 220—240° erhitzt. Aus dem mit einem Korken und Ableitungsrohr versehenen Tiegel destilliert der größte Teil des gebildeten Phenylcyclohexans ab. Die Schmelze wird mit Wasser aufgenommen und mit Dampf destilliert, wobei der Rest des Phenylcyclohexans gewonnen wird. Das erhaltene Phenylcyclohexan (4 g) geht bei 235—236° als angenehm riechendes, farbloses Öl über, das beim Abkühlen zu farblosen Krystallblättern erstarrt, die bei 7—8° schmelzen. Diese Daten stimmen mit den Angaben von Kursanoff[1]) für das Phenylcyclohexan (Siedep. 239°, Schmelzp. 7°) gut überein.

0,1478 g gaben 0,4869 CO_2 und 0,1378 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{16}$	Gef.
C	89,93	89,85
H	10,07	10,43

Aus der alkalischen, durch Dampfdestillation vom Phenylcyclohexan befreiten Lösung wird durch Salzsäure

[1]) Diese Annalen 318, 312 (1901).

Digitized by Google

die Benzoesäure gefällt, die durch ihren Schmelzp. 121° identifiziert wurde.

Zusammenfassend sei zum Schluß auf das verschiedene Verhalten der Pinakone der Cyclo*pentan*- und Cyclo*hexan*reihe hingewiesen.

Während das as-Dimethyl- und as-Diphenyl*tetra*methylenglykol bei der Wasserabspaltung ausschließlich, das as-Diäthyl- und Dipropyl*tetra*methylenglykol wenigstens teilweise unter Ringerweiterung in 2,2-Dialkylcyclohexanone übergehen, liefert von den entsprechenden Pinakonen der Cyclohexanreihe nur das as-Dimethyl*penta*methylenglykol, und auch dieses nur zum kleinen Teil, ein Derivat des Cycloheptans. In allen anderen Fällen bleibt der Cyclohexanring bei der Umlagerung bestehen (vgl. die Tabelle am Schlusse der Abhandlung).

Man könnte geneigt sein, dieses verschiedene Verhalten auf den Widerstand gegen Bildung von Verbindungen mit siebengliedrigem Kohlenstoffring zurückzuführen. Da aber nach den im theoretischen Teil gemachten Ausführungen die Pinakolinumlagerung unsymmetrischer Pinakone zwangläufig erfolgt und nur von der mehr oder minder großen Beweglichkeit der beiden Hydroxylgruppen im Pinakonmolekül bestimmt wird, ist diese Erklärung unzulässig. Man muß vielmehr aus diesen Beobachtungen den Schluß ziehen, daß die Hydroxylgruppe im Pentamethylenring fester gebunden ist als im Hexamethylenring. Ob es sich hierbei, wie bei den normalen aliphatischen Radikalen, um eine mit der Gliederzahl periodisch wechselnde Affinitätsbeanspruchung handelt, läßt sich auf Grund des bisher vorliegenden Materials nicht entscheiden. Wahrscheinlich spielen aber die Ringspannungsverhältnisse auf die Valenzverteilung und damit auf die Beweglichkeit der mit den Ringkohlenstoffatomen verbundenen Atome und Radikale die ausschlaggebende Rolle.

Digitized by Google

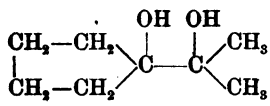
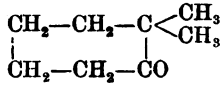
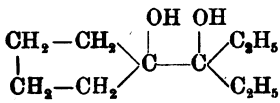
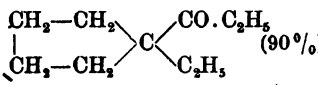
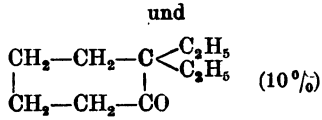
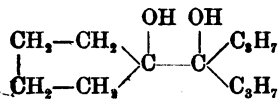
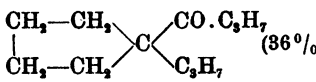
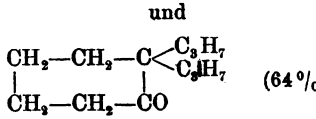
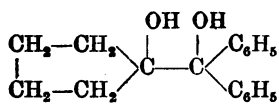
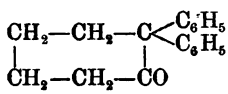
Unsymmetrische Pinakone und deren Umlagerungsprodukte.

A. Acyclische Pinakone.

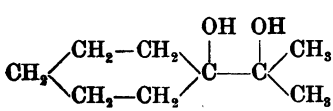
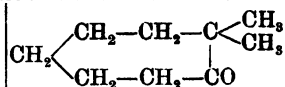
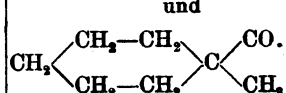
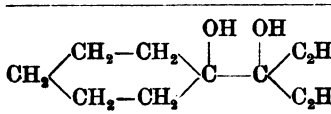
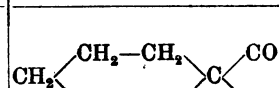
Pinakon	Pinakolin	Siedep.	$d_4^{t°}$
$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$	$(CH_3)_2(CH_3)C-CO.CH_3$	130,6°	0,8229
$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)C(CH_3)_3$	$(CH_3)_2(CH_3)C-CO.C(CH_3)_3$	149 bis 151°	0,8246
$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(C_2H_5)_2$	$(CH_3)_2(CH_3)C-CO.C_2H_5$	150,5 bis 152°	0,8285
$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(C_3H_7)_2$	$(CH_3)_2(CH_3)C-CO.C_3H_7$ (55%) und $(CH_3)(C_3H_7)_2C-CO.CH_3$ (45%)	188,5 bis 189° 191,5 bis 192°	0,8295 0,8351
$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(C_4H_9)_2$	$(CH_3)_2(CH_3)C-CO.C_4H_9$ (65%) und $(CH_3)(C_4H_9)_2C-CO.CH_3$ (35%)	105,5 bis 106,5° (15 mm) 107,5 bis 108,5° (14 mm)	0,8323 0,8380
$(C_6H_5)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)_2$	$(C_6H_5)_2(CH_3)C-CO.CH_3$	176° (16 mm) F. 41°	—
$(C_6H_5)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)(C_2H_5)$	$(C_6H_5)_2(CH_3)C-CO.C_2H_5$	179° (11 mm) F. 27°	—

Digitized by Google

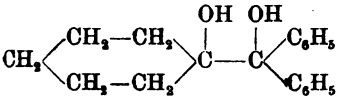
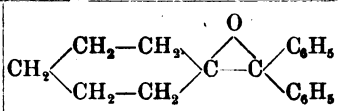
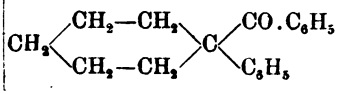
B. Pinakone der Pentamethylenreihe.

Pinakon	Pinakolin	Siedep.	d_4^{20}
		172,5°	0,9134
	 (90%) und  (10%)	86° (16 mm) 93,5° (15 mm)	0,9089 0,9220
	 (36%) und  (64%)	115—117° (18 mm) 119—120° (17 mm)	0,8952 0,9062
		F. 99°	—

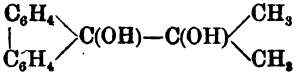
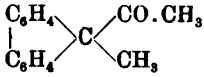
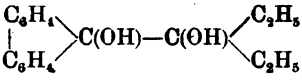
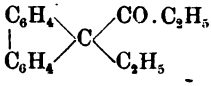
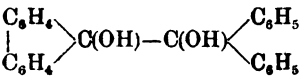
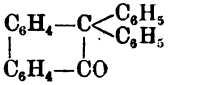
C. Pinakone der Hexamethylenreihe.

Pinakon	Pinakolin	Siedep.	d_4^{20}
	 (33%) und  (66%)	190° 186,5 bis 187°	0,9205 0,9178
		109 bis 111° (21 mm)	0,9178

Digitized by Google

Pinakon	Pinakolin	Siedep.	d_4^{20}
	 gibt bei der Destillation über Chlorzink 	F. 92 bis 94° F. 73 bis 74°	— —

D. Pinakone der Fluorenreihe.

Pinakon	Pinakolin	Siedep.	d_4^{20}
		181° (18 mm) F. 89°	—
		F. 58°	—
		F. 197°	—

Digitized by Google

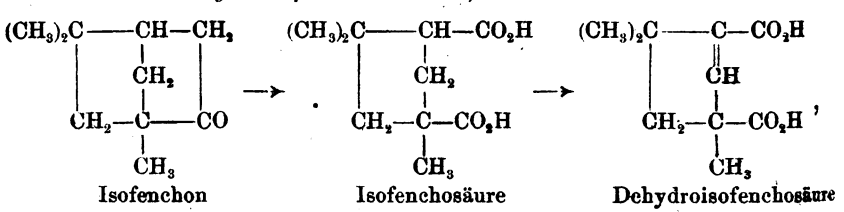
Über den oxydativen Abbau der Dehydroisofenchosäure;[1]

von *N. J. Toivonen.*

[Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingelaufen am 4. Februar 1919).

Zu denjenigen alicyclischen Verbindungen, die wegen ihrer Isomerie und analogen Verhaltens mit dem Campher ein nicht unerhebliches Interesse beanspruchen, gehört das von Bertram und Helle[2]) dargestellte bicyklische Keton *Isofenchon.* Wie der Campher geht es bei der Oxydation unter Ringsprengung in eine zweibasische Säure $C_{10}H_{16}O_4$ über, die Isofenchocamphersäure, die wir der Kürze halber als *Isofenchosäure* bezeichnen möchten.[3]) Sie sowie ihre optisch aktiven Komponenten wurden von Wallach[4]) entdeckt und näher charakterisiert. Die Konstitution der Säure wurde später von Aschan[5]) festgestellt. Von ihr leitet sich eine ungesättigte Säure, $C_{10}H_{14}O_4$, die der Dehydrocamphersäure entsprechende *Dehydroisofenchosäure* ab,



Isofenchon — Isofenchosäure — Dehydroisofenchosäure

[1]) Diese Abhandlung ist ein Auszug aus meiner 1915 in finnischer Sprache erschienenen Dissertation. Leider konnte ich wegen der obwaltenden Zeitverhältnisse die Arbeit nicht früher an dieser Stelle veröffentlichen.

[2]) Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 293 (1900).

[3]) Nach dem Vorschlag Prof. Dr. O. Aschans.

[4]) Diese Annalen **362**, 196 (1908); vgl. Kondakow, Journ. prakt. Chem. [2] **75**, 544, Fußnote 3 (1907); **79**, 279 (1909).

[5]) Diese Annalen **387**, 1 (1912).

Digitized by Google

die von Aschan[1]) durch Einwirkung von Alkalien (Soda, Baryumhydrat) auf α-Bromisofenchosäure, neben Oxyisofenchosäure sowie Isofencholauronolsäure, erhalten wurde. Schon bevor die in der letzterwähnten Arbeit aufgestellte Konstitution für die Isofencho- und Dehydroisofenchosäure klargestellt worden war, wurde mir die Aufgabe vorgelegt, die Konstitution der Dehydroisofenchosäure durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung festzustellen. Nachdem die Konstitutionsfrage für die genannten Körper in anderer Weise, nämlich durch das Verhalten der Oxyisofenchosäure in der Kalischmelze und die Identifizierung des dabei entstandenen Produktes mit $\alpha, \alpha, \alpha_1, \alpha_1$-Tetramethylglutarsäure erfolgt war, entwickelte sich die Aufklärung der Reihe von eigentümlichen Reaktionen, die sich bei der Oxydation der Dehydroisofenchosäure mit Kaliumpermanganat abspielen, anstatt ein Mittel zu sein, zur Hauptaufgabe.

Den Ergebnissen dieser Untersuchung wird im folgenden eine nähere Charakterisierung der d,l-Dehydroisofenchosäure, sowie ihrer bisher nicht dargestellten beiden aktiven Komponenten vorangestellt.

Allgemeiner Teil.

I. Neue Beobachtungen über d-, l- und d, l-Dehydroisofenchosäure.

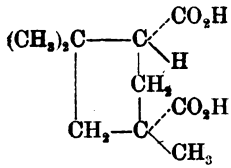
Alle stereomeren Formen der Dehydroisofenchosäure wurden in derselben Weise, durch Entfernung von Bromwasserstoff mit Chinolin aus dem Diäthylester der α-Bromisofenchosäure, dargestellt.[2]) Bei dieser Dehydrierung der Isofenchosäure tritt eine Änderung in der Richtung und der Größe der optischen Drehung ein. So entsteht aus l-cis-, wie auch aus l-trans-Isofenchosäure dieselbe d-Dehydroisofenchosäure; aus d-cis- und d-trans-Isofencho-

[1]) Diese Annalen 387, 63, 66, 67 (1912).

[2]) Vgl. Aschan, diese Annalen 387, 73 (1912).

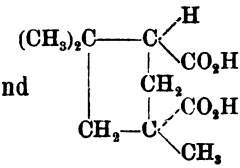
Digitized by Google

säuren die l-Dehydroisofenchosäure, während die racemischen Formen natürlich auch racemisch bleiben. Durch folgende Formeln werden diese Prozesse anschaulicher:



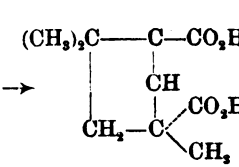
l-cis-Isofenchosäure

und

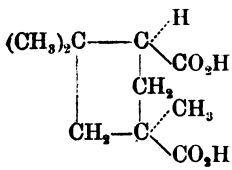


l-trans-Isofenchosäure

→

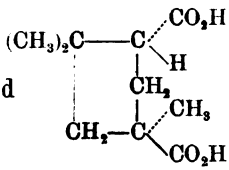


d-Dehydroisofenchosäure



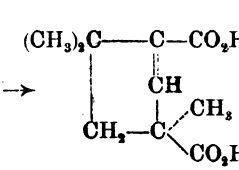
d-cis-Isofenchosäure

und



d-trans-Isofenchosäure

→



l-Dehydroisofenchosäure.

Die inaktive d,l-Dehydroisofenchosäure wird außerdem durch Zusammenmischen ihrer beiden aktiven Komponenten erhalten.

Der Übersichtlichkeit wegen werden die im experimentellen Teile näher beschriebenen Eigenschaften der Dehydroisofenchosäuren in einer Tabelle angeordnet.

Die Dehydroisofenchosäuren.

	Schmelzpunkt	Löslichkeit in 100 g H_2O bei 25°	$[\alpha]_D$ [1])	Krystallform
d-Säure	170—171°	0,376	+30,28	Monokline Blätter
l-Säure	170—171°	0,374	−30,43	„ „
d,l-Säure	190—191°	0,106	± 0	Undeutliche Körner

Mit Ausnahme der Richtung der optischen Drehung sind die Eigenschaften der aktiven Formen einander gleich.

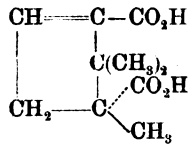
Wie bei Isofencho-, Campher- und Dehydrocampher-säuren gewöhnlich, ist auch bei der Dehydroisofenchosäure der Schmelzpunkt der aktiven Formen niedriger

[1]) Im absoluten Alkohol bestimmt.

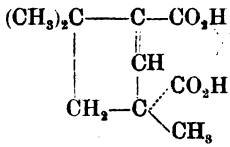
Digitized by Google

und die Löslichkeit größer als bei den racemischen Formen.[1]) Bei der Entstehung der Dehydroisofenchosäure aus aktiver Isofenchosäure wird die nach der Richtung entgegengesetzt gewordene Drehung gleichzeitig gesteigert.[2])

Für sich oder mit Acetylchlorid erhitzt, bildet die Dehydroisofenchosäure kein Anhydrid, obschon die Carboxyle in Glutarsäurestellung zueinander stehen. Hier hat man also mit sterischen Hinderungen zu tun, die denen in der Dehydrocamphersäure, die auch kein Anhydrid bildet, gleichen. In beiden Säuren sind die Carboxyle in der eigentümlichen, durch die doppelte Bindung verursachten meso-trans-Stellung zueinander (Bredt[3])):

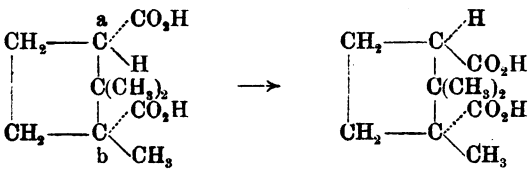


Dehydrocamphersäure



Dehydroisofenchosäure.

Aschan[4]) hat gezeigt, daß, wenn man die cis-Camphersäure in Eisessig-Salzsäuremischung erhitzt, nur das an das tertiäre Kohlenstoffatom a gebundene Carboxyl seine sterische Stellung ändern kann, z. B.:



cis-Camphersäure — trans-Camphersäure.

[1]) Vgl. Aschan, Chemie der alicyklischen Verbindungen, S. 278, 288 (Braunschweig 1905); Sandelin, diese Annalen **396**, 290 (1913); Bredt, ebenda **395**, 30 (1913).

[2]) Vgl. Aschan, a. a. O. S. 290; Smiles und Herzog, Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften, S. 495/96 (Dresden und Leipzig 1914).

[3]) Diese Annalen **395**, 29 (1913).

[4]) Struktur- und stereochemische Studien in der Campher-gruppe, Acta Soc. scient. Fennicae **21**, No. 5, S. 106 (1895); diese Annalen **316**, 223 (1901); vgl. ebenda **387**, 16 (1912).

Digitized by Google

Die sterische Stellung des an das quarternäre Kohlenstoffatom b gebundenen Carboxyls kann dagegen nicht geändert werden. Das Gleiche hat man bei Isofenchosäure und anderen analogen Säuren gefunden; die sterische Umlagerung der Carboxyle wird von einem α-ständigen Wasserstoffatom bedingt. Mit Rücksicht darauf hat Aschan[1]) seine Theorie über den Mechanismus der sterischen Umlagerung aufgebaut. Wie schon nach dieser zu erwarten ist, kann man die Dehydroisofenchosäure, in welcher es kein zur Enolisierung des betreffenden Carboxyls nötiges Wasserstoffatom gibt, gar nicht sterisch umlagern.

Ungeachtet ihrer Doppelbindung addiert die Dehydroisofenchosäure keine Spur Brom, was auf manche Weise bewiesen wurde. Diese Eigenschaft hat sie nicht nur mit Dehydrocampher-[2]) und Dehydroapocamphersäure[3]), sondern auch mit vielen anderen α,β-ungesättigten Säuren gemeinsam, in denen man mit einer konjugierten Doppelbindung zu tun hat.[4])

Dagegen nimmt die Dehydroisofenchosäure ziemlich leicht Bromwasserstoff auf, wenn man sie in Bromwasserstoff-Eisessiglösung erhitzt. Hierbei werden zwei stereomere β-Bromisofenchosäuren gebildet, von denen bisher nur die eine, die höher schmelzende und in Essigsäure schwerer lösliche Form als rein isoliert worden ist. Wenn man sie mit Zink und Salzsäure reduziert, was sehr schwer geschieht, wird sie quantitativ in cis-Isofenchosäure übergeführt. Darum muß sie auch selbst eine cis-Form sein; doch bildet sie, mit Acetylchlorid in

[1]) Diese Analen **387**, 16 (1912); Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 1913 (1912).

[2]) Bredt, diese Annalen **395**, 34, 62 (1913).

[3]) Komppa, diese Annalen **368**, 151 (1909).

[4]) Vgl. Aschan, diese Annalen **271**, 277 (1892); Sudborough und Thomas, Journ. chem. Soc. **97**, II, 715; III, 2450 (1910); Perkin jr., ebenda **83**, 851 (1903); H. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung org. Verb., S. 936 (Berlin 1909); Weyl, Die Methoden der org. Chem. II, S. 631 (Leipzig 1911).

Digitized by Google

der Kälte behandelt, kein Anhydrid. Die Tatsache, daß man durch Reduktion dieser aus Dehydrosäure entstandenen bromierten Säure zurück zu Isofenchosäure gelangt, zeigt, daß die Bildung der Dehydroisofenchosäure aus Isofenchosäure ohne Umlagerung geschehen ist.

Auf die Frage nach der Struktur und den wichtigsten Eigenschaften der verschiedenen aus den Dehydroisofenchosäuren dargestellten Ester will ich in diesem Zusammenhange nicht näher eingehen.

II. Oxydation der Dehydroisofenchosäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung.

Die Oxydation mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung ist bis zu den letzten Zeiten als ein zuverlässiges Mittel angesehen worden, um die Konstitution ungesättigter organischer Verbindungen aufzuklären. In alkalischer Lösung, so hat man geglaubt, können keine störenden Umlagerungen geschehen. Doch kann in diesem Schutzmittel eben eine umlagernde Ursache versteckt liegen, wie einige Beispiele aus letzter Zeit[1]) zeigen. Dann können die Reaktionen im Laufe der Oxydation recht verwickelt werden.

Das nach der Oxydation der ungesättigten Dehydroisofenchosäure erhaltene Produkt wurde auch selbst ungesättigt gefunden. Es konnte also nicht das erste Oxydationsprodukt sein, sondern dieses hatte sich im Laufe der Oxydation verändert. Die spätere Untersuchung zeigte, daß die Ursache der Umwandlung eben die Alkalität der Oxydationsflüssigkeit war.

Wenn man die Dehydroisofenchosäure in der Kälte (bei 0°) mit 1prozentiger Kaliumpermanganatlösung oxydiert, so nimmt sie etwa 2 At. Sauerstoff auf. Die zu erwartende Glykolverbindung, die Dioxyisofenchosäure, wird also sehr leicht, und, wie die Versuche zeigen, noch

[1]) Vgl. Perkin jr. und Wallach, Ber. d. d. chem. Ges. 42, 145 (1909).

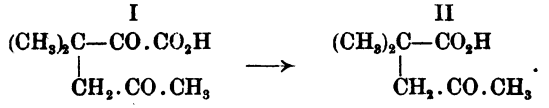
Digitized by Google

leichter als die Dehydroisofenchosäure selbst, weiter oxydiert. Das sirupartige Oxydationsprodukt scheint zum größten Teil aus einer Lactonsäure zu bestehen, die sich vielleicht aus der trans-Form der Dioxysäure gebildet hat.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird die Dehydroisofenchosäure vollständiger oxydiert; sie nimmt nämlich dann etwas mehr als 4 At. Sauerstoff auf. Wenn man wie gewöhnlich verfährt: die Permanganatlösung zu der sodaalkalischen Lösung der Dehydroisofenchosäure zutröpfelt, bis die Farbe bestehen bleibt, und die alkalische, vom Manganschlamm befreite Lösung auf ein kleineres Volumen eindampft, erhält man eine gut krystallisierende, *ungesättigte* Säure von der Zusammensetzung $C_8H_{10}O_3$ (s. weiter unten).

Wenn man aber während der Oxydation reichlich Kohlendioxyd in die Lösung einleitet oder sie mit einer genügenden Menge Aluminiumsulfat[1]) versetzt und die Lösung sofort nach der Oxydation schwach sauer macht, resultiert eine zähflüssige, *gesättigte* Säure, deren Zusammensetzung als $C_8H_{12}O_4$ festgestellt wurde.

Die theoretische Voraussetzung, daß dieser Säure die Formel I zukäme, erwies sich als richtig, da sich die Säure mit Wasserstoffsuperoxyd[2]) zur Mesitonsäure (II) oxydieren ließ.



Bei dieser Konstitution muß die Säure als *α,δ-Diketo-β,β-dimethylcapronsäure* bezeichnet werden. Obwohl ein Keton, gibt sie mit den gewöhnlichen Ketonreagenzien keine analysierbaren Kondensationsprodukte, eine Eigen-

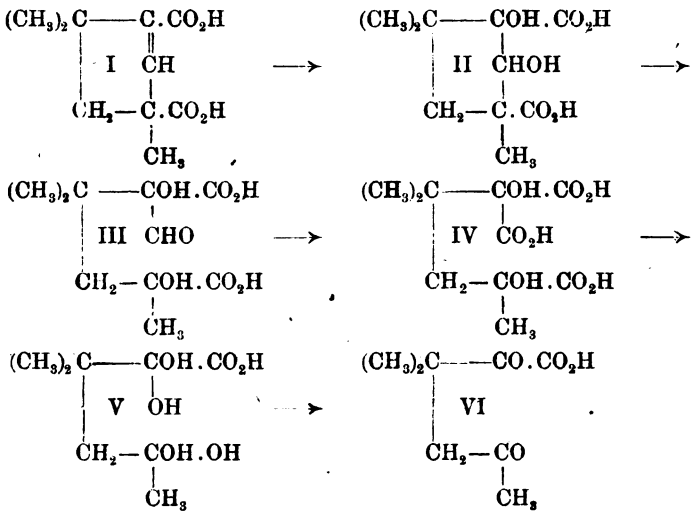
[1]) Hans Meyer, Analyse u. Konstitutionsermittelung org. Verb. S. 384 (Berlin 1909).

[2]) Vgl. Hollemann, Zentralbl. 1904, II, 194.

Digitized by Google

schaft, die sie mit vielen anderen analogen Verbindungen[1]) gemeinsam hat.

Diese Säure ist nun das erste, bei gewöhnlicher Temperatur gegen Permanganat beständige und in größerer Menge auftretende Oxydationsprodukt der Dehydroisofenchosäure. Die Oxydation der Dehydroisofenchosäure zu dieser Verbindung findet wahrscheinlich durch folgende Zwischenglieder statt:



Obwohl dieser Reaktionsverlauf, besonders was die Stufe II → III betrifft, etwas schwer denkbar erscheint, kann man doch die Entstehung der Säure VI auf keine andere Weise erklären. Schon von früher her kennt man Beispiele für eine Oxydation wie IV → V.[2])

Wenn die Oxydation der Dehydroisofenchosäure quantitativ zur Säure V (VI) führen sollte, so mußten 5 At. Sauerstoff verbraucht werden, nach der Formel:

$$C_{10}H_{14}O_4 + 5O = C_8H_{12}O_4 + 2CO_2 + H_2O.$$

[1]) Bredt, diese Annalen **299**, 186 (1899). — Crossley und Gilling, Journ. chem. Soc. **95**, I, 19 (1909). — v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 279 (1896).

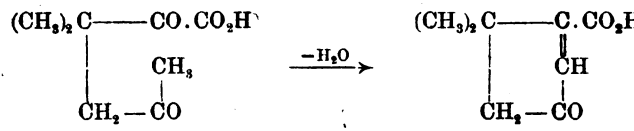
[2]) Semmler und Tiemann, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 2889 (1898).

Digitized by Google

Wie gesagt, werden nur etwas mehr als 4 At. verbraucht; irgendwelche Zwischenprodukte müssen darum sehr schwer oxydierbar sein und sich als Verunreinigungen zu der Säure VI gesellen, was man auch aus ihrer Titrierung folgern kann.

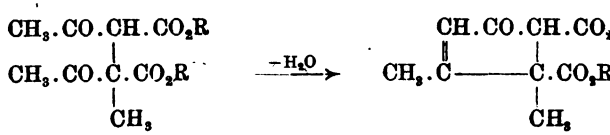
5,5-Dimethyl-1-cyclopenten-3-on-1-carbonsäure.

Durch Einwirkung von Alkalien geht die gesättigte flüssige Säure $C_8H_{12}O_4$ in eine andere gut krystallisierende aber ungesättigte Säure $C_8H_{10}O_3$ über. Die Entstehung dieser Säure durch Austritt eines Wassermoleküls kann am besten durch die folgende Reaktionsformel veranschaulicht werden:



Die Säure $C_8H_{10}O_3$ hat daher die letzgenannte Formel.

Eine Kondensation wie oben ist sehr allgemein bei 1,5-, 1,6- und bei 1,7-Diketonen. Bei 1,4-Diketonen, zu welchen unsere Säure $C_8H_{12}O_4$ gehört, kennt man erst aus letzter Zeit Beispiele für analoge Kondensationen. So gibt Diproprionyläthan bei Einwirkung einer siedenden, 10prozentigen Lösung von Kaliumhydroxyd in Methylalkohol Äthylmethylcyclopentenon.[1]) Wie Willstätter[2]) gefunden hat, wird der Diäthylester der Monomethyl-diacetylbernsteinsäure durch Einwirkung von Alkalien in folgender Art kondensiert:



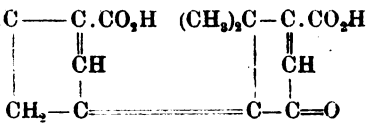
Ebenso verhalten sich die Äthylester der analogen Methyl- und Äthyldiacetylbuttersäuren. Willstätter hebt her-

[1]) Blaise, Compt. rend. 158, 708 (1914).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 47, 291 (1914).

Digitized by Google

vor, daß die 1,4-Diketone sich zu Cyclopentenonderivaten nur dann kondensieren, wenn die gewöhnliche Ringschließung zu Furanderivaten durch Substitution unmöglich geworden ist. So ist es bei den Willstätterschen Estern, so auch bei unserer Säure $C_8H_{12}O_4$. Daß diese Bedingung aber doch nicht ganz unentbehrlich ist, zeigt die obengenannte, von Blaise konstatierte Kondensation.

Die Kondensierung der α,δ-Diketo-$\beta\beta$-dimethylcapronsäure zu der Dimethylcyclopentenoncarbonsäure geschieht am besten beim Erhitzen in einer *schwach* alkalischen Lösung. Wenn die Lösung stark alkalisch ist, wie z. B. schon bei einer 4prozentigen Kaliumhydroxydlösung, scheint die Kondensation zu weit zu gehen, indem die Lösung gelb, rot und zuletzt schwarz wird und ein sirupartiges Produkt sich bildet. Man kann daran denken, daß hierbei eine chromophore Gruppe, wie z. B. in folgender Verbindung[1])

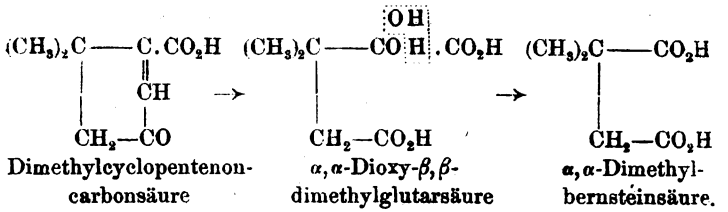


gebildet wird. — Das durch diese Kondensation entstehende Produkt wird noch näher untersucht.

Oxydation der Säure $C_8H_{10}O_3$ *mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung.* Wie oben gesagt, ist die Säure $C_8H_{10}O_3$ gegen Permanganat unbeständig und läßt sich leicht mit diesem weiter oxydieren. Hierbei werden zwei Säuren gebildet, die eine von der Zusammensetzung $C_7H_{12}O_6$, die andere von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$. Beim Oxydieren mit rauchender Salpetersäure oder in der Kalischmelze für sich geht die erstgenannte Säure in die letztere über. Durch folgende Formeln wird dieser ganze Oxydationsprozeß wiedergegeben:

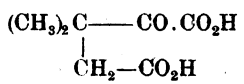
[1]) Vgl. Wallach, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 2964 (1896).

Digitized by Google



Dimethylcyclopentenoncarbonsäure — α,α-Dioxy-β,β-dimethylglutarsäure — α,α-Dimethylbernsteinsäure.

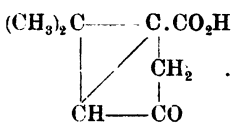
Im Vakuumexsiccator Wasser verlierend, geht die Dioxysäure in die entsprechende Ketonsäure



über.

Die Konstitution der Säure $C_8H_{10}O_3$ nach Perkin jr., Thorpe und Walker.[1])

Die Säure $C_8H_{10}O_3$ ist schon vorher von Perkin jr., Thorpe und Walker[1]) als Glied einer sehr großen und wichtigen Reihe organischer, von ihnen synthetisierter Verbindungen dargestellt worden. Sie geben aber der Säure die Formel:



Nach dieser Formel ist sie eine bicyclische, aus Drei- und Vierring kombinierte Verbindung.

Perkin jr. und seine Mitarbeiter haben die Säure auch mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung oxydiert und die obengenannten Säuren: α,α-Dioxy-β,β-dimethylglutarsäure (von der entsprechenden Ketosäure sprechen sie nicht) und α,α-Dimethylbernsteinsäure als Oxydationsprodukte erhalten. Sie erklären die Entstehung der Dioxysäure auf folgende Weise[2]):

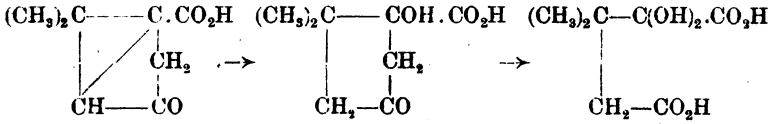
---

[1]) Journ. chem. Soc. **79**, 729 (1901). — Vgl. Perkin jr., Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2125 (1902).

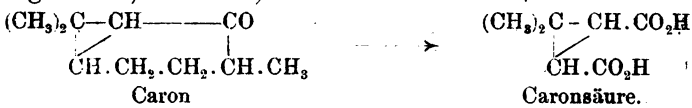
[2]) Perkin jr., Thorpe und Walker, a. a. O. S. 751.

Digitized by Google

und an einer anderen Stelle[1]):



Beide Erklärungsweisen sind nicht wahrscheinlich und sogar unmöglich. Wenn man nämlich Trimethylenverbindungen, auch der bicyclischen Art, mit alkalischer Permanganatlösung oxydiert, so bleibt der Trimethylenring intakt, so z. B.[2]):



Caron — Caronsäure.

Wie ich ferner oben gezeigt habe, ist die Entstehung der α,α-Dioxy-β,β-dimethylglutarsäure, sowie die der α,α-Dimethylbernsteinsäure mit der wahren Formel der Säure $C_8H_{10}O_3$ sehr gut vereinbar. — Meine Säure $C_8H_{10}O_3$ entfärbt $KMnO_4$ in kalter sodaalkalischer Lösung augenblicklich; die genannten Forscher sagen dagegen, daß ihre Säure $C_8H_{10}O_3$ im Wasserbade oxydiert werden mußte. Dies muß auf einem Irrtum beruhen; die beiden Säuren sind nämlich, wie ich in verschiedener Weise gezeigt habe, sicher identisch.

Auch die anderen Eigenschaften der Säure $C_8H_{10}O_3$ sind nur mit der monocyclischen, ungesättigten, nicht aber mit der bicyclischen Formel, vereinbar. So z. B. die Molrefraktion ihrer Methylester, die als 44,13 gefunden wurde.

[1]) Perkin jr., Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2128 (1902). Obschon Perkin hier sagt, die Oxydation sei mit Salpetersäure ausgeführt, meint er doch wahrscheinlich die alkalische Permanganatlösung, vgl. Perkin jr., Thorpe und Walker, Journ. chem. Soc. **79**, 781 (1901).

[2]) v. Baeyer und Ipatiew, Ber. d. d. chem. Ges. **29**, 2796 (1896).

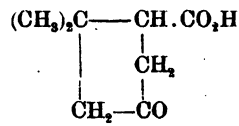
Digitized by Google

Die spezifische Exaltation $E\Sigma = 0{,}82$ stimmt am besten mit den in analogen Fällen[1]) beobachteten Exaltationen. Wenn man aber die Molrefraktion für den Methylester nach der Perkinschen Formel berechnet, so erhält man:

für $C_9H_{12}O_2$"O'	41,03
Inkrement für den Dreiring, mit 2 gestört. Konj.	+ 0,81[2])
„ „ „ Vierring	+ 0,48[3])
	M_D = 42,32

Die gefundene ist um 1,81 größer.

Die Säure nimmt leicht 2 Atome Brom auf, wozu eine Säure mit der bicyclischen Formel nicht befähigt wäre. Wenn man die Dibromsäure mit Zinkstaub in Eisessiglösung behandelt, werden diese Bromatome durch Wasserstoff ersetzt und nicht, wie man nach Baeyer[4]) erwarten sollte, einfach entfernt, wodurch die ursprüngliche ungesättigte Säure $C_8H_{10}O_3$ regeneriert würde. Dies wird aber dadurch verständlich, daß auch die Säure $C_8H_{10}O_3$, wie die Versuche zeigen, sehr leicht von Zinkstaub—Eisessig reduziert wird. Dieselbe gesättigte Säure mit der Formel



wird auch durch Reduktion mit Natriumamalgam erhalten, wie schon Perkin und seine Mitarbeiter gefunden, aber durch die Zerstörung des Trimethylenringes zu erklären versucht haben. Alle diese Reaktionen können am besten durch die Eigenschaften der konjugiert ungesättigten Atomgruppierung C=CH—CO in der Säure $C_8H_{10}O_3$ er-

[1]) F. Eisenlohr, Spektrochemie org. Verbindungen, S. 131 (Stuttgart 1912).

[2]) F. Eisenlohr, ebenda S. 139; Östling, Journ. chem. Soc. 101, 465 (1912).

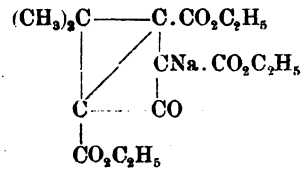
[3]) Östling, a. a. O.

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 443 (1894); Weyl, Die Methoden d. org. Chemie. II, S. 201 (1911).

Digitized by Google

klärt werden.[1]) Durch die Anwendung der Methode: Zinkstaub–Eisessig erhält man die gesättigte Ketonsäure in ganz reinem Zustande, und nicht, wie mit Natriumamalgam dergestellt, durch entsprechende Oxysäure verunreinigt.

Nach der Beobachtung, daß die Säure $C_8H_{10}O_3$ die bicyclische, von Perkin jr. und seinen Mitarbeitern aufgestellte Formel nicht besitzt, wurde die bicyclische Konstitution aller zu derselben Reihe gehörenden Verbindungen bedenklich. Ich zog deshalb diese ganze Serie in das Gebiet meiner Untersuchungen und konnte zeigen, daß schon die erste, die sogenannte „gelbe Natriumverbindung", der sie die Formel



geben, nicht diese bicyclische, sondern eine monocyclische, ungesättigte Formel besitzt. Diese Untersuchung werde ich in nächster Zukunft veröffentlichen.

Experimenteller Teil.

Darstellung der Dehydroisofenchosäuren.

Die bei den Untersuchungen angewandten d-, l- und r-Dehydroisofenchosäuren wurden aus allen Formen der cis-Isofenchosäure: aus l- und d-cis-Isofenchosäure, Schmelzp. 158—159°, und aus r-cis-Isofenchosäure, Schmelzp. 174—175°, dargestellt. Kleinere Mengen wurden auch aus den entsprechenden trans-Formen, l- und d-trans-Isofenchosäure, Schmelzp. 149—150,5°, und aus r-trans-Isofenchosäure, Schmelzp. 173–174°, dargestellt.

---

[1]) Vgl. Aschan, Chemie d. alicykl. Verbindungen, S. 739 (Braunschweig 1905); Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung org. Verbindungen, S. 944 (Berlin 1909).

Digitized by Google

Beinahe die ganze Menge der r-cis-Isofenchosäure wurde mir von Prof. O. Aschan gütigst überlassen. Die trans-Säuren wurden aus den cis-Formen durch Umlagerung mit Eisessig–Salzsäuremischung erhalten. Die l-cis-Isofenchosäure wurde aus D-Fenchon, die d-cis-Säure aus L-Fenchon, das im Thujaöl enthalten ist, dargestellt. Weil die Reihe Fenchon → Isofenchosäure und die Eigenschaften ihrer Glieder schon mehrmals in der Literatur beschrieben worden sind[1]), will ich diese Beschreibung hier nicht wiederholen. Die Ausbeute an D-l-Fenchylalkohol wurde verbessert, indem seine Ätherlösung mit Natriumsulfat getrocknet und der Fenchylalkohol im Vakuum aus einem großen, langhalsigen Kolben destilliert wurde. Die reinsten, aus Alkohol erhaltenen Krystalle schmolzen bei 45—47°; das größte beobachtete Drehungsvermögen war $[\alpha]_D^{16} = -13{,}67$.[2]) Auf gleiche Weise wurden auch alle anderen Fenchyl- und Isofenchylalkohole gereinigt.

50 g (1 Mol.) feingemahlene, exsiccatortrockene Isofenchosäure wurden mit 104 g (2 Mol.) Phosphorpentachlorid in einer $1\,^1/_2$ Liter großen Retorte zusammengemischt. Die Reaktion wurde durch Erwärmung auf einer kleinen Flamme vervollständigt. Zu dem erkalteten Reaktionsprodukt wurden 45 g (1 Mol. + 5 g) trockenes

---

[1]) S. z. B. Wallach, diese Annalen **259**, 324 (1890); **263**, 129 (1891); **272**, 102 (1893); **284**, 324 (1895); **302**, 371 (1898); **315**, 273 (1901); **362**, 174 (1908); Bertram und Helle, Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 293 (1900); Aschan, diese Annalen **387**, 1 (1912); Sandelin, diese Annalen **396**, 285 (1913) und andere, die in diesen Veröffentlichungen erwähnt worden sind.

[2]) Was die im experimentellen Teile beschriebenen physikalischen Eigenschaften betrifft, so ist zu bemerken: der Siedepunkt ist immer ohne Korrektion angegeben; d ist immer bei 20° bestimmt und auf Wasser von 4° und den luftleeren Raum reduziert. Beim Berechnen der Molrefraktion und der spezifischen Drehung ist das spez. Gew. auf diejenige Temperatur, bei welcher n_D und α_D bestimmt wurden, mit der Brühlschen Korrektion 0,0008 pro Grad umgerechnet.

Digitized by Google

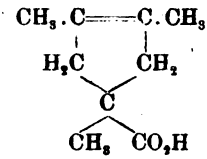
Brom zugesetzt und die mit einem langen, mit Calciumchloridrohr versehenen Rückflußkühler verbundene Retorte im Wasserbade auf kleiner Öffnung erhitzt, bis nach etwa 4 Stunden der Inhalt beinahe farblos geworden war. Nun wurden überschüssiges Brom und Phosphoroxychlorid bei einem Druck von etwa 10 mm abdestilliert. Der Rest, das α-Bromisofenchosäuredichlorid, wurde in 500 ccm absoluten Alkohol eingetröpfelt. Nach 2 Stunden, als die Reaktionswärme verschwunden war, erhitzte man die alkoholische Lösung eine halbe Stunde lang im Wasserbade unter Rückfluß und destillierte die halbe Menge des Alkohols ab. Der kalte Rest wurde auf eine Eis-Kochsalzmischung gegossen und dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung dreimal mit Wasser, zweimal mit Calciumchloridlösung (1 Teil Calciumchlorid — 1 Teil Wasser) gewaschen, und mit Calciumchlorid getrocknet. Die Destillation des Esters muß bei geringem Druck, unterhalb 10 mm, geschehen; andernfalls wird er sehr leicht zersetzt.

Ein Teil des Esters löst sich in verdünnter Sodalösung; sofort zugesetzte Schwefelsäure scheidet daraus wieder einen sehr bromhaltigen (CuO-Spirale) Ester ab. Folglich hat man schon hier eine *Estersäure* der α-Bromisofenchosäure.

Um den Bromwasserstoff zu entfernen, wurde das undestillierte Estergemenge in der doppelten Menge Chinolin aufgelöst und etwa 8 Stunden auf 175—180° im Ölbade erhitzt, wobei man die Temperatur nur langsam, während 2 Stunden, die genannte Höhe erreichen ließ. Weil das Chinolin vollständig trocken sein muß, kann man nur die Marke „† Kahlbaum" anwenden; unreine Sorten müssen ein paar Tage lang im Wasserbad mit Kaliumhydroxydstückchen erwärmt und zuletzt destilliert werden: das zwischen 237—245° siedende Destillat kann angewandt werden. Wenn das Chinolin auch nur ein wenig feucht ist, bemerkt man während des Erhitzens eine Entwicklung von Kohlendioxyd. Gleichzeitig wird

Digitized by Google

in kleiner Menge der Äthylester einer ungesättigten Säure $C_9H_{14}O_2$, für die ich die Zusammensetzung



vermute[1]), gebildet.

Das erkaltete, bromfreie Produkt wurde in eine mit Eisstückchen versehene Schwefelsäurelösung (1:5) gegossen, mit dieser sorgfältig durchgeschüttelt und dreimal in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Ausbeute 55—58 g.

Wenn man die Dehydroisofenchosäure direkt darstellen will, destilliert man das bromfreie Estergemenge unter vermindertem Druck und sammelt, außer dem kleinen Vorlauf, das ganze Destillat, Siedep. z. B. 138—175° unter 12 mm Druck, um es zu verseifen. Ausbeute 47—50 g.

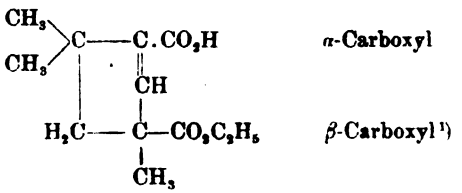
Wenn man dagegen den neutralen Ester von der Estersäure scheiden will, schüttelt man das Gemenge mehrmals mit einer verdünnten Sodalösung, nimmt den ungelösten Teil in Äther auf, wäscht die Lösung mit Wasser, trocknet sie mit Calciumchlorid und destilliert den Ester unter vermindertem Drucke. Der Diäthylester der Dehydroisofenchosäure siedet bei 123° unter 6 mm Druck. Ausbeute 35—38 g.

Aus der Sodalösung wird die Estersäure mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, viermal mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und die Estersäure im Vakuum destilliert. Dieser Monoäthylester der Dehydroisofenchosäure, dem die Konstitution

---

[1]) N. J. Toivonen, Finska Kemistsamfundets Meddelanden-Suomen Kemistiseuran Tiedonantoja. **XXV**, 218 (1917).

Digitized by Google



zuzukommen scheint, siedet bei 162—163° unter 6 mm Druck. Ausbeute 8—12 g.

Bei der Verseifung erhält man aus dem Diäthylester, wie auch aus dem Monoäthylester, dieselbe Dehydroisofenchosäure.

25 g Diäthylester wurden während 2 Stunden in 250 g Alkohol, dem eine Lösung von 25 g Kaliumhydroxyd in 13 g Wasser zugesetzt war, gekocht. Die halbe Menge des Alkohols wurde abdestilliert, zu dem Rest reichlich Wasser zugesetzt, zweimal mit Äther geschüttelt, um die Verunreinigungen zu beseitigen, und der gelöste Äther aus der Wasserlösung im Wasserbade entfernt. Aus der erkalteten Lösung wurde zuerst mit Salzsäure eine kleine Menge der Dehydrosäure in flüssig-harziger Form ausgefällt. Bei erneutem Ausfällen mit überschüssiger Salzsäure wurde die Säure farblos gefällt. Sie wurde aus essigsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert. Schmelzpunkt bei den aktiven Formen 170—171°, bei der racemischen Säure 190—191°. Ausbeute 16—17 g bei der racemischen Säure, etwas kleiner bei den aktiven Formen. Gewöhnlich ist es sehr schwer, die aktiven Formen ganz rein durch Umkrystallisieren zu erhalten[2]), noch viel schwerer als bei der racemischen Form. Nach mehreren Krystallisationen schmelzen sie noch bei 167—168°, und es fordert eine mühsame Arbeit, um den höchsten Schmelzpunkt zu erreichen. — Ausbeute 16—17 g. Aus

[1]) Vgl. Sandelin, diese Annalen **396**, 301 (1913), und Bredt, Journ. prakt. Chem. [2] **84**, 788 (1911).

[2]) Vgl. Aschan, diese Annalen **387**, 75 (1911); Bredt, ebenda **395**, 43 (1913).

Digitized by Google

50 g cis-Isofenchosäure erhält man im ganzen 33—37 g reiner Dehydroisofenchosäure.

Dimethyl- und Diäthylanilin, die man auch an Stelle des Chinolins anzuwenden suchte, zeigten sich dazu unbrauchbar. Erst nach 20stündigem Erhitzen mit Diäthylanilin war der Ester, Siedep. 148° unter 14 mm Druck, nahezu bromfrei. Der Schmelzpunkt der daraus gewonnenen Säure, 130—134°, konnte nicht durch Umkrystallisieren erhöht werden. Ebenso verhielt es sich mit dem Dimethylanilin.[1])

d-Dehydroisofenchosäure.

Die d-Dehydroisofenchosäure ist geneigt, sich beim Zusatz von Mineralsäuren zu ihrer alkalischen Lösung in Ölform abzuscheiden, um bald krystallinisch zu werden. Ganz reine Säure fällt aber sofort in fester Form aus. Es ist sehr schwer, deutliche Krystalle von der Säure zu erhalten; die besten entstehen aus der alkoholischen Lösung, wenn das Lösungsmittel langsam bei Zimmerwärme abdunstet oder wenn seine heiße alkoholhaltige Wasserlösung erst während mehrerer Stunden sich abkühlt.

Die kleinen, 0,3—1 mm großen Krystalle sind, im Mikroskop betrachtet, dünne, lange Blätter und Nadeln, oft Zwillinge, bisweilen auch Drillinge. Immer sitzend gebildet.

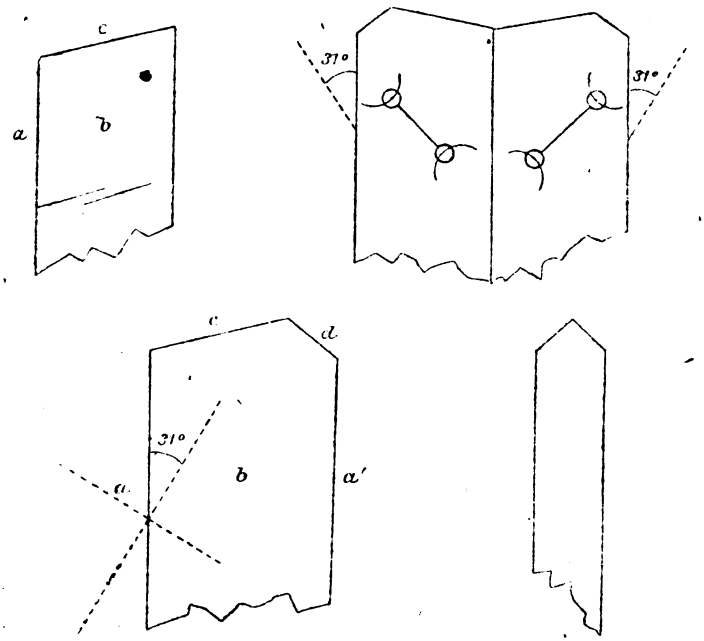
Krystallform monoklin. $a=(100)$, $b=(010)$, $c=(001)$, $\beta=103{,}5°$. Die Winkel sind: $a:c=103{,}5°$, $c:d=129°$, $d:a'=127°$. Zwillingsebene: $a=(100)$. Spaltbarkeit nach $c=(001)$ deutlich.

Doppelbrechung positiv. I Mittellinie (γ) = Achse b. Die Achsenebene bildet mit c-Achse einen Winkel von 31° nach hinten.

[1]) In vielen Fällen hat man Diäthylanilin mit gutem Erfolg zur Entfernung von Bromwasserstoff aus den Estern der α-bromierten Carbonsäuren angewendet, während das Dimethylanilin nicht das erwünschte Resultat gegeben hat. Weinig, diese Annalen **230**, 253 (1894); Crossley und Le Sueur, Journ. chem. soc. **75**, 161 (1899). Vgl. Komppa, diese Annalen **370**, 212 (1902).

Digitized by Google

Achsenwinkel $2E = 44{,}5^0$ in gewöhnlichem Lichte Dispersion schwach, $\varrho > v$, undeutlich gekreuzt.



0.1567 g gaben 0,3501 CO_2 und 0,0976 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$	Gef.
C	60,57	60,93
H	7,12	6,97

0,1723 g neutralisierten 18,09 ccm 0,09666-n NaOH. Ber. für $C_3H_{12}(CO_2H)_2$ 18,01 ccm.[1])

Drehungsvermögen.[2]) S = 2,0113 g; L = 14,6991 g; p = 12,04; $d_4^{20} = 0{,}8048$; l = 2 dm; $\alpha_D^{17,5} = +5{,}88^0$; $[\alpha]_D^{17,5} = +30{,}28$.

Die d-Dehydroisofenchosäure löst sich leicht in Alkohol, Eisessig und Äther, schwer in Wasser, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther.

[1]) Hier und bei den folgenden Titrieranalysen hat man Phenolphthalein als Indikator benutzt.

[2]) Hier und an den folgenden analogen Stellen bedeuten: S = g Substanz; L = g Lösungsmittel (Alkohol, wenn nichts anders gesagt wird); p = Prozentgehalt der Substanz in Lösung; l = Länge des Rohrs.

Digitized by Google

Die *Löslichkeit im Wasser* bei 25° wurde bestimmt, indem man die feingemahlene Säure zuerst mit Wasser von 35°, dann 10 Stunden mit Wasser von 25° im Thermostaten schüttelte und dann bei letztgenannter Temperatur stehen ließ. Die erste Titrierung der Lösung wurde nach einem Tag, die zweite nach drei Tagen ausgeführt. 100 g Wasser bei 25° hatten I. 0,3762 g, II. 0,3760, *im Mittel 0,3761 g* d-Dehydroisofenchosäure gelöst.

Diäthylester. Eine farblose, schwach nach Himbeeren riechende, dünne Flüssigkeit. Siedep. 123° unter 6 mm Druck; 261—262° unter 772 mm Druck.

0,2436 g gaben 0,5927 CO_2 und 0,1890 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{22}O_4$	Gef.
C	66,10	66,36
H	8,73	8,68

$d_4^{20} = 1{,}0130$; $\alpha_D^{23} = 18{,}54°$; $l = 0{,}5$ dm; $[\alpha]_D^{23} = 36{,}69$.

$n_D^{21} = 1{,}45892$; M_D gef. = 68,63; M_D ber. 67,49. $EM_D = 1{,}14$; $E\Sigma_D = 0{,}45$.

Monoäthylester I (β-Form?). Bei der Darstellung der Dehydroisofenchosäure erhalten. Eine farblose, fast geruchlose, dicke Flüssigkeit, die auf keine Weise krystallisiert erhalten werden konnte. Siedep. 164° unter 8 mm Druck.

0,1451 g gaben 0,3411 CO_2 und 0,1033 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_4$	Gef.
C	63,68	64,11
H	8,02	7,96

0,2247 g neutralisierten 9,60 ccm 0,1 normale KOH. Ber. 9,94 ccm.

$d_4^{20} = 1{,}0760$; $\alpha_D^{20} = 21{,}66°$; $l = 0{,}5$ dm; $[\alpha]_D^{20} = 40{,}26$.

$n_D^{21} = 1{,}46931$; M_D gef. = 58,61; M_D ber. 58,14. $EM_D = 0{,}47$; $E\Sigma_D = 0{,}21$.

Monoäthylester II (α-Form?). Bei der Verseifung des Diäthylesters mit ungenügender Menge (0,9 Mol.) Kaliumhydroxyd in abs. Alkohollösung erhalten. Siedep. 169 bis 170° unter 8 mm Druck; Schmelzp. 46—47°.

Digitized by Google

0,1583 g gaben 0,3708 CO_2 und 0,1123 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_4$	Gef.
C	63,68	63,88
H	8,02	7,94

0,1012 neutralisierten 4,65 ccm 0,1 normale KOH. Ber. 4,48 ccm.

S = 0,4549 g; L = 3,2044 g; p = 12,43; $d_4^{20} = 0{,}8236$; l = 0,5 dm; $\alpha_D^{19} = +\ 1{,}01^0$; $[\alpha]_D^{19} = +\ 19{,}71$.

l-Dehydroisofenchosäure.

Alle Eigenschaften der linksdrehenden Dehydroisofenchosäure sind denen der rechtsdrehenden gleich; nur die Richtung der optischen Drehung verschieden. Wegen der Kleinheit der Krystalle der entgegengesetzt aktiven Formen ist die Enantiomorphie nicht wahrnehmbar.

0,1713 g gaben 0,3832 CO_2 und 0,1098 H_2O.

	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$	Gef.
C	60,57	61,01
H	7,12	7,17

0,1824 g entsprechen 19,22 ccm 0,0966 normaler NaOH. Ber. 19,06 ccm.

S = 1,5044 g; L = 15,0173 g; p = 9,106; l = 2 dm; $d_4^{20} = 0{,}8176$; $\alpha_D^{20} = -\ 4{,}53^0$; $[\alpha]_D^{20} = -\ 30{,}43$.

Löslichkeit in Wasser bei 25°: I. 0,3720; II. 0,3750; im Mittel 0,3735.

Diäthylester. Eine farblose, schwach nach Himbeeren riechende, dünne Flüssigkeit. Siedep. 140—143° unter 10 mm Druck; 262—263° unter 772 mm Druck.

0,1655 g gaben 0,4023 CO_2 und 0,1280 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{22}O_4$	Gef.
C	66,09	66,30
H	8,73	8,65

$d_4^{20} = 1{,}0145$; $\alpha_D^{19} = -\ 18{,}36^0$; l = 0,5 dm; $[\alpha]_D^{19} = -\ 36{,}18$.

$n_D^{19} = 1{,}45708$; M_D gef. = 68,20; M_D ber. 67,49. $EM_D = 0{,}71$; $E\Sigma_D = 0{,}28$.

Monoäthylester 1 (β-Form). Eine farblose, nahezu geruchlose, dicke Flüssigkeit. Siedep. 172—175° unter 10 mm Druck.

Digitized by Google

0,1584 g gaben 0,3708 CO_2 und 0,1138 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_4$	Gef.
C	63,68	63,84
H	8,02	8,04

d,l-Dehydroisofenchosäure.

Außer aus der racemischen Isofenchosäure durch Bromierung und Entfernung von Bromwasserstoff wurde die r-Dehydroisofenchosäure auch durch Zusammenmischen von beiden entgegengesetzten aktiven Formen dargestellt. Als genau gleiche Mengen von diesen, mit dem Schmelzp. 170—171° zusammengemischt und die Mischung im Schmelzrohr langsam erhitzt wurde, sinterte sie bei 165° und schmolz bei 190°. Die in heißem Wasser in Form ihrer Komponenten gelöste und daraus beim Erkalten krystallisierte Säure schmolz bei 190—191°.

Die racemische Säure bildet noch schwerer deutliche Krystalle als die aktiven Säuren; es ist ganz unmöglich, ihr Krystallsystem oder ihre Krystallformen im Mikroskope zu bestimmen. Die Doppelbrechung ist sehr stark.

In organischen Lösungsmitteln löst die Säure sich in gleicher Weise wie die aktiven Formen. 100 g Wasser lösten bei 25°: I. 0,1046 g, II. 0,1075 g, im Mittel 0,1061 g.

Diäthylester. Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Verbindung sind schon früher[1]) beschrieben worden.

Derselbe Ester wurde auch durch Kochen der r-Dehydroisofenchosäure in abs. Alkohollösung, die etwas konz. Schwefelsäure enthielt, dargestellt. Aus 15 g Dehydrosäure war die Ausbeute 13 g. Siedep. 131 bis 134° unter 9—10 mm Druck; 260—262° unter 772 mm Druck.

0,1422 g gaben 0,3470 CO_2 und 0,1095 H_2O.

	Ber. für $C_{14}H_{22}O_4$	Gef.
C	66,09	66,55
H	8,73	8,61

[1]) Aschan, diese Annalen 387, 74 (1911).

Digitized by Google

$d_4^{20} = 1{,}0121$; $n_D^{20} = 1{,}45738$; M_D gef. = 68,46; M_D ber. = 67,49.
$EM_D = 0{,}97$; $E\Sigma_D = 0{,}38$.

Monoäthylester I (β-Form?). Bei der Darstellung der Säure erhalten. Eine farblose, dicke Flüssigkeit. Siedepunkt 168—171° unter 9 mm Druck. $d_4^{20} = 1{,}0730$.

0,1613 g gaben 0,3781 CO_2 und 0,1174 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_4$	Gef.
C	63,68	63,93
H	8,02	8,14

Derselbe Monoäthylester wurde als Nebenprodukt bei Esterifizierung der r-Dehydroisofenchosäure erhalten. Aus 15 g Säure war die Ausbeute 4 g. Siedep. 165 bis 166° unter 8,5 mm Druck.

$d_4^{20} = 1{,}0742$; $n_D^{22} = 1{,}47056$; M_D gef. = 58,88; M_D ber. = 58,14.
$EM_D = 0{,}74$; $E\Sigma_D = 0{,}33$.

Monoäthylester II (α-Form?). Durch Verseifung mit ungenügender Menge (0,9 Mol.) Kaliumhydroxyd aus dem Diäthylester erhalten. Siedep. 178—180° unter 15 mm Druck. Schmelzp. 50—51°.

0,1687 g gaben 0,3958 CO_2 und 0,1205 H_2O.

	Ber. für $C_{12}H_{18}O_4$	Gef.
C	63,68	63,99
H	8,02	7,99

0,2202 g neutralisierten 10,05 ccm 0,0966 normale NaOH. Ber. 10,08 ccm.

$d_4^{20} = 1{,}0737$; $n_D^{22} = 1{,}47232$; M_D gef. = 59,11; M_D ber. = 58,14.
$EM_D = 0{,}97$; $E\Sigma_D = 0{,}43$.

Versuche, das Anhydrid der Dehydroisofenchosäure darzustellen.

Weil Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur auch während längerer Zeit nicht auf die Dehydroisofenchosäure einwirkte, wurden 2,5 g r-Dehydroisofenchosäure, Schmelzp. 190—191°, mit 10 ccm Acetylchlorid bei 150° erhitzt. Von dem dunkelbraunen Produkte wurde das Acetylchlorid im Wasserbade abdestilliert. Ein Teil von dem Reste wurde in kalter, verdünnter Natriumbicarbonatlösung gelöst und daraus mit Salzsäure eine

Digitized by Google

Säure mit dem Schmelzp. 184—187° ausgefällt. Nach dem Umkrystallisieren schmolz die Säure bei 190—191°, denselben Schmelzpunkt hatte auch die Mischung mit der ursprünglichen Säure. Der größte Teil des Reaktionsproduktes wurde in abs. Äther gelöst und der Äther bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der ganze Rest erstarrte beim Waschen mit Chloroform krystallinisch; Schmelzp. 184—186°, nach dem Umkrystallisieren 190 bis 191°. Die Eigenschaften und die Mischprobe zeigten seine Identität mit der ursprünglichen r-Dehydroisofenchosäure.

Auch als die Dehydroisofenchosäure für sich erhitzt wurde, konnte man kein Anhydrid daraus darstellen. 5 g d-Dehydroisofenchosäure wurden langsam aus einer Retorte von 50 ccm Inhalt destilliert. Alle drei Fraktionen waren flüssig, unkrystallisierbar und besaßen starken eigentümlichen Geruch. Die erste löste sich nicht merkbar in Soda, die zweite nahezu gänzlich, die dritte zum größten Teil. Von keiner Fraktion konnte man ein krystallisierendes Anhydrid oder die ursprüngliche Dehydroisofenchosäure mit Alkalien erhalten. Die genauere Untersuchung der Destillationsprodukte wurde bis auf weiteres unterlassen.

Versuch, die Dehydroisofenchosäure sterisch umzulagern.

2 g d-Dehydroisofenchosäure wurden im Einschlußrohr in Eisessig–Salzsäuremischung, je 5 g von beiden, gelöst (spez. Gew. der Salzsäure 1,20). Das Rohr wurde 24 Stunden auf 175—180° erhitzt. Nach dem Öffnen wurde der ölige Inhalt im Wasserbade getrocknet und der harte Rest zweimal mit Chloroform zerrieben. Das Produkt war nahezu farblos, krystallinisch, Schmelzp. 154—158° (stark halogenhaltig). Aus dem essigsäurehaltigen Wasser krystallisiert, schmolz die Säure bei 167—170°, nach dem Umkrystallisieren bei 170—171°. Ausbeute 1,2 g. Auch nach der Mischprobe identisch mit der ursprünglichen Säure.

Digitized by Google

Versuche, Brom an Dehydroisofenchosäure zu addieren.

0,5 g r-Dehydroisofenchosäure wurden im Probierrohre in Eisessig gelöst und 2 Tropfen Brom–Eisessiglösung zugegeben. Während 24 Stunden wurde die Farbe des Broms nicht schwächer, obschon man das Probierrohr zuletzt in guten Sonnenschein stellte; sie verschwand auch nicht beim Kochen der Lösung.

Das mit Phosphorpentachlorid dargestellte Chlorid der r-Dehydroisofenchosäure nahm auch keine Spur von Brom auf, obwohl man es mit der theoretischen Menge Brom im Wasserbade während mehrerer Stunden erhitzte. Durch Ameisensäure wurde das Chlorid der Dehydroisofenchosäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht verseift, sondern erst nach 9stündigem Erhitzen im Wasserbade; dann erhielt man die unveränderte r-Dehydroisofenchosäure in reiner Form zurück.

Addition von Bromwasserstoff an Dehydroisofenchosäure.

Weil die Untersuchungen über die Einwirkung von Bromwasserstoff auf d-, l- und d,l-Dehydroisofenchosäuren noch unvollendet sind, mag hier nur folgendes mitgeteilt werden.

3,0 g r-Dehydroisofenchosäure und 30 g bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigter Eisessig (40 Proz. HBr) wurden im Einschlußrohr bei 120° 24 Stunden erhitzt. Die dunkle, ölige Flüssigkeit, die den oberen Teil des Rohrinhalts bildete, enthielt eine Menge strahlig miteinander verbundener Krystallnadeln. Filtriert, auf dem Filter zweimal mit Eisessig gewaschen und getrocknet, wogen sie 2,0 g und schmolzen bei 248°, oberhalb dieser Temperatur sich zersetzend. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Essigsäure, in welcher sie sehr schwer löslich ist, schmolz die Säure bei 267° unter Zersetzung.

Der ölige Rückstand des Rohrinhalts wurde bei gewöhnlicher Temperatur auf das halbe Volumen verdampft und die abgeschiedenen Krystalle, 0,9 g, die unter Zersetzung bei 160—170° schmolzen, filtriert. Nachdem man

Digitized by Google

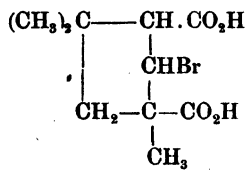
die Essigsäure gänzlich verjagt hatte, war auch der Rückstand, 0,5 g, krystallinisch, Schmelzp. 130—150°, Zersetzung bei 170°.

In der bei 267° schmelzenden Säure bestimmte man Brom (nach Carius).

0,1785 g gaben 0,1194 AgBr.

	Ber. für $C_{10}H_{15}BrO_4$	Gef.
Br	28,65	28,47

Acetylchlorid, mit dessen Hilfe man das Anhydrid dieser β-bromierten Isofenchosäure,

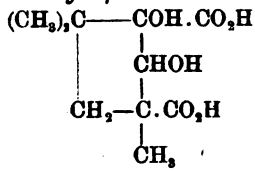


darzustellen versuchte, hatte bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung.

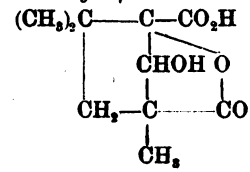
Mit Zinkstaub kann man die bromierte Säure in Eisessiglösung nicht reduzieren. Erst wenn man trocknen Chlorwasserstoff in die siedende, Zinkstaub enthaltende Eisessiglösung der bromierten Säure einleitete, trat Reduktion ein. Hierbei wurde die r-cis-Isofenchosäure scheinbar quantitativ, mit dem Schmelzp. 174—175°, gebildet. Die Mischung mit der r-cis-Isofenchosäure schmolz bei derselben Temperatur, ebenso waren die Anhydride mit den Schmelzpunkten 95—96° identisch.

Oxydation der Dehydroisofenchosäure mit alkalischer Kaliumpermanganatlösung.

Dioxyisofenchosäure?



Oxyisofenchansäure?



15 g d-Dehydroisofenchosäure wurden in einem kleinen Überschuß von Sodalösung gelöst und Eisstückchen ent-

Digitized by Google

haltendes Wasser zugesetzt, bis das Volum etwa 2 Liter war. Unter fleißigem Rühren mittelst Turbine und Durchleiten von Kohlendioxyd ließ man in die Lösung die 1 At. Sauerstoff entsprechende Menge, 800 ccm, 1prozentiger $KMnO_4$-Lösung von 0° eintropfen. Die Farbe der letzten Tropfen verschwand sogleich. Durch die siedende Flüssigkeit wurde dann während $^1/_2$ Stunde Wasserdampf geleitet, um das Mangandioxyd zusammenzuballen, filtriert und nach zweimal erneuter Dampfbehandlung des Manganschlamms die Filtrate vereinigt. Unter Einleitung von Kohlendioxyd wurde die Lösung bis auf $^1/_4$ Volumen eingeengt. Nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure erhielt man etwa 5 g der ursprünglichen Dehydroisofenchosäure zurück. Die gleichzeitig abgeschiedene ölige Säure wurde mehrmals in absolutem Äther aufgenommen, mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand war eine ölige, dicke Flüssigkeit, die auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden konnte. Sie war hygroskopisch und löste sich leicht in Wasser.

0,2292 g neutralisierten 13,1 ccm 0,1 normaler Kaliumhydroxydlösung. Als 31,5 ccm überschüssiges Alkali zugesetzt und die Lösung 3 Stunden an einem mit Natronkalkrohr versehenen Rückflußkühler gekocht wurde, waren noch 7,8 ccm Alkali oder im ganzen 20,9 ccm gebraucht worden. Nach der Berechnung fordert die gewogene Menge:

1,2-Dioxyisofenchosäure	$C_{10}H_{16}O_6$	19,8 ccm
entspr. Oxylactonsäure	$C_{10}H_{14}O_5$	10,5 ccm

0,1870 g gaben 0,3883 CO_2 und 0,1320 H_2O.

Ber. für	$C_{10}H_{14}O_4$	$C_{10}H_{14}O_5$	$C_{10}H_{16}O_6$	Gef.
C	60,57	56,05	51,69	56,63
H	7,12	6,59	6,95	7,90

In der Ammoniumsalzlösung des Säuregemenges rufen Ag-, Cu- und Pb-Ionen eine dicke Fällung hervor. Aus 0,55 g Säuregemenge wurden auf diese Weise 0,167 g Silbersalz gewonnen. In heißer Lösung und schon bei

Digitized by Google

längerem Aufbewahren im Exsiccator wird es leicht zersetzt.

0,1492 g gaben 0,0677 Ag.

Ber. für $C_{10}H_{14}O_6Ag_2$	$C_{10}H_{13}O_5Ag$	Gef.
Ag 48,39	33,61	45,38

Als die Dehydroisofenchosäure bei 0° mit genügender Menge Kaliumpermanganat oxydiert wurde, verbrauchten 10 g der Säure 1120 ccm 1prozentiger $KMnO_4$-Lösung, entsprechend 2,1 At. Sauerstoff. Die eingeengte Lösung zeigte sich inaktiv im Polarimeter. Durch Versetzen mit Schwefelsäure wurde keine Dehydrosäure ausgefällt. Das erhaltene Säuregemenge hatte beinahe dieselben Eigenschaften wie das erstere.

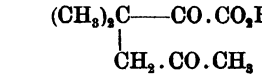
0,1642 g neutralisierten 10,47 ccm 0,0966 normaler Natronlaugelösung. Nach Zusatz von 21,05 ccm der Lauge und 3stündigem Kochen waren noch 4,49 ccm oder im Ganzen 14,96 ccm verbraucht worden. Die abgewogene Menge fordert für

1,2-Dioxyisofenchosäure $C_{10}H_{16}O_6$ 14,65 ccm
entspr. Oxylactonsäure $C_{10}H_{14}O_5$ 7,94 ccm

0,1543 g gaben 0,3250 CO_2 und 0,1040 H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$	$C_{10}H_{14}O_5$	$C_{10}H_{16}O_6$	Gef.
C 60,57	56,05	51,69	57,44
H 7,12	6,59	6,95	7.54

α,δ-Diketo-β,β-dimethylcapronsäure,



10 g d-Dehydroisofenchosäure wurden in einem kleinen Überschuß von Kaliumcarbonatlösung gelöst, ein kräftiger Kohlendioxydstrom durch die $1^1/_2$ Liter betragende Lösung geleitet und bei Zimmertemperatur unter Turbinieren eine 4prozentige Kaliumpermanganatlösung zugetropft, bis die Farbe bestehen blieb. Hierzu brauchte man 575 ccm, entsprechend 4,3 At. Sauerstoff auf ein Molekül Dehydroisofenchosäure. Die Oxydation dauerte $^1/_2$ Stunde. Die Flüssigkeit wurde sofort mit ver-

Digitized by Google

dünnter Schwefelsäure neutralisiert, im Wasserbade erwärmt und filtriert. Der Mangandioxydschlamm wurde zweimal mit Wasserdampf behandelt und die Filtrate mit dem ersten vereinigt. Die mit Schwefelsäure schwach, aber doch deutlich sauer gemachte Lösung wurde bis auf 60 ccm eingedampft und mit einem Überschuß von Schwefelsäure (1:5) versetzt. Es entstand keine Fällung. Die Lösung wurde mit Ammoniumsulfat gesättigt, mit absolutem Äther achtmal durchgeschüttelt, die Ätherlösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Den Rückstand bildeten 7 g einer farblosen, dicken Flüssigkeit, die man nicht einmal unter vermindertem Druck ohne Zersetzung destillieren konnte. Auf keine Weise konnte man sie zum Krystallisieren bringen.

Die Säure ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser in allen Verhältnissen. Der Geruch erinnert an α-Ketopropionsäure.

Zur Verbrennung wurden Produkte von verschiedenen Oxydationen angewandt, nachdem man sie zuerst fünf Tage lang im Vakuum-Schwefelsäureexsiccator hatte stehen lassen.

I. 0,2058 g gaben 0,4205 CO_2 und 0,1309 H_2O.
II. 0,1874 g „ 0,3858 CO_2 „ 0,1180 H_2O.
III. 0,1894 g „ 0,3844 CO_2 „ 0,1205 H_2O.

	Ber. für $C_8H_{12}O_4$	Gef. I	II	III
C	55,78	55,86	56,15	55,35
H	7,03	7,13	7,04	7,12

0,1714 g neutralisierten 12,6 ccm einer 0,0884 g normalen Kaliumhydroxydlösung. Ber. für $C_7H_{11}O_2.CO_2H$ 11,3 ccm.

Nach weiterem Zusatz von noch 19,4 ccm überschüssiger Kaliumhydroxydlösung und Kochen an einem mit Natronkalkrohr versehenen Rückflußkühler bzw. Zurücktitrieren mit Schwefelsäure wurde gefunden, daß die obengenannte Menge noch 1,2 ccm der Kaliumhydroxyd-

Digitized by Google

lösung neutralisierte, was auf lacton- oder anhydridartige Verunreinigungen hinweist.

Die Säure bildet kein krystallisierendes Silbersalz; der Versuch wurde sowohl mit der Natrium- als mit der Ammoniumsalzlösung der Säure gemacht.

Eine ammoniakalische Silbernitratlösung wird erst beim Kochen von der Säure reduziert.

In der Benzollösung der Säure wird ein Tropfen konz. Schwefelsäure gerötet.[1])

Wenn man die Säure mit einer überschüssigen Menge Phenylhydrazin wäscht, wird die Mischung stark erwärmt. Auch mit essigsaurem und chlorwasserstoffsaurem Phenylhydrazin reagiert die Säure sowohl in konzentrierter als in verdünnter Lösung. Das gelbrote Kondensationsprodukt, das augenscheinlich quantitativ entsteht, ist dickflüssig und harzartig und konnte auf keine Weise krystallinisch und analysenrein erhalten werden. Es löst sich leicht in Eisessig, Alkohol und Äther, schwer in Petroleumäther, gar nicht in Wasser.

Um das Semicarbazon der Säure darzustellen, wurden 0,60 g derselben mit 1,5 g Kaliumacetat und 1,5 g Semicarbazidhydrochlorid zusammengerieben und die Mischung mit 2,5 g Eisessig versetzt. Nach 6stündigem Erwärmen auf 65° versetzte man mit Wasser und filtrierte die schon in Essigsäure unlöslichen Krystalle, die nach dem Waschen mit Wasser bei 244° schmolzen. Ausbeute 0,1 g. Die Krystalle lösten sich nicht in Soda; nach dem Waschen mit Soda und Umkrystallisieren aus Alkohol mit Wasserzusatz schmolzen sie bei 260—265° unter Zersetzung.

0,0546 g gaben 0,0526 CO_2 und 0,0292 H_2O.

0,0798 g „ 30,8 ccm Stickgas (bei 16° und 769 mm Druck, 50prozentige KOH-Lösung wie bei den folgenden Stickgasbestimmungen).

Gef. C 26,27 H 5,98 N 45,86,

welche Zahlen weder dem Mono- noch dem Disemicar-

[1]) Vgl. Meyer, Analyse und Konstitutionsermittelung org. Verbb. S. 707 (Berlin 1909).

Digitized by Google

bazon der Säure $C_8H_{12}O_4$ entsprechen und zu keiner eindeutigen Formel führen. Schon die kleine Menge zeigte, daß kein normales Kondensationsprodukt vorlag.

Oxydation der Säure $C_8H_{12}O_4$ *mit Wasserstoffsuperoxyd.*

Mesitonsäure, $\begin{matrix}(CH_3)_2C\text{——}CO_2H\\ |\\ CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3\end{matrix}$.

2,0 g der Säure $C_8H_{12}O_4$ wurden in 10 ccm 30 prozentiger Wasserstoffsuperoxydlösung gelöst. Schon bei gewöhnlicher Temperatur war eine schwache, aber deutliche Kohlendioxydentwicklung bemerkbar (Gasblasen, Bariumhydroxydprobe). Die Lösung wurde im Wasserbad am Steigrohr 10 Stunden erhitzt, dann das Wasserstoffsuperoxyd durch mehrmaliges Eindampfen mit Wasserzusatz abgetrieben. Der Rückstand war eine dicke, sehr leicht in Wasser lösliche Flüssigkeit, in der sich erst nach langer Abkühlung eine Menge kleiner, nadelförmiger Krystalle bildete. Sie schmolzen bei 75° wie die nach der Methode von Pinner[1]) dargestellte Mesitonsäure und auch die Mischung beider. Auch die Derivate der Säure zeigten, daß sie Mesitonsäure oder α,α-Dimethyllävulinsäure war.

Als man der Wasserlösung des Oxydationsproduktes Semikarbazidhydrochlorid-Kaliumacetatlösung zusetzte, wurde in quantitativer Menge ein *Semicarbazon* gebildet, das bei 195°, nach Umkrystallisieren aus heißer, wasserhaltiger Essigsäure bei 197,5° unter Zersetzung schmolz, ohne seinen Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren zu erhöhen. Das Semicarbazon der aus Aceton synthetisch dargestellten Mesitonsäure schmolz bei derselben Temperatur, so auch die *Mischung* beider Semicarbazone. Die Löslichkeits- und Krystallisationsverhältnisse wie auch die Krystallformen beider waren einander gleich.

0,1322 g gaben 0,2324 CO_2 und 0,0871 H_2O.
0,1621 g „ 28,75 ccm Stickgas bei 18° und 768 mm Druck.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **14**, 1072 (1881).

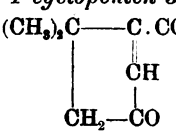
Digitized by Google

	Ber. für $C_8H_{15}O_3N_3$	Gef.
C	47,73	47,94
H	7,52	7,37
N	20,90	20,74

0,0823 g neutralisierten 4,32 ccm 0,0966 norm. Natriumhydroxydlösung, ber. 4,23 ccm. (Das Semicarbazon löst sich leicht auch in Soda.)

Das *Phenylhydrazon* der mit Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Säure bildet sich sehr leicht, wenn man einige Tropfen Phenylhydrazin in überschüssiger Essigsäure löst, eine kleine Menge von der zu untersuchenden Säure zusetzt und nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt. Es bildet farblose, glänzende, mikroskopische Blätter, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus wasserhaltigem Alkohol konstant bei 135° schmelzen. Bei derselben Temperatur schmilzt auch das Phenylhydrazon der synthetisch dargestellten Mesitonsäure, wie auch die Mischung beider Phenylhydrazone.

5,5-Dimethyl-1-cyclopenten-3-on-1-carbonsäure,



Basen (Natrium-, Kalium- und Bariumhydroxyd und Soda, dagegen nicht Ammoniak) führen die flüssige α,δ-Diketo-β,β-dimethylcapronsäure in obengenannte cyclische Säure, Schmelzp. 181°, über, wenn man die Diketosäure in den *schwach* überschüssigen Lösungen dieser Basen einige Zeit kocht. Es ist gleichgültig, ob man die inaktive oder aktive Form der Dehydroisofenchosäure oxydiert; immer erhält man dieselbe inaktive Säure $C_8H_{12}O_4$ und durch ihre Kondensierung mit Basen dieselbe inaktive Säure $C_8H_{10}O_3$ in quantitativer Menge.

Mit gewöhnlichen wasserentziehenden Mitteln kann man die Säure $C_8H_{12}O_4$ nicht kondensieren. Als sie mit überschüsssigem Acetanhydrid 2 Stunden auf 110—120° erhitzt wurde, erhielt man nach Verdunsten des Acetanhydrids die flüssige Säure $C_8H_{12}O_4$ quantitativ zurück.

Digitized by Google

Als die Dehydroisofenchosäure die ersten Male mit Kaliumpermanganat oxydiert und die alkalische Oxydationsflüssigkeit eingedampft wurde, erhielt man nach Zusatz von Mineralsäuren sofort die feste, ungesättigte Säure $C_8H_{10}O_3$ mit wechselnden Mengen von flüssiger, gesättigter Säure $C_8H_{12}O_4$ gemengt. Nur wenn man die Oxydation auf die S. 204 beschriebene Weise ausführt, kann man die Bildung der cyclischen Säure vermeiden.

Als man die Diketonsäure $C_8H_{12}O_4$ in einer zu starken alkalischen Lösung, z. B. in einer 4prozentigen Kaliumhydroxydlösung im Wasserbad erwärmte, wurde die Lösung erst gelb, dann rot und zuletzt beinahe schwarz. Äther vermochte daraus nichts herauszulösen. Aus der alkalischen Lösung wurde der darin gelöste Äther verdampft und die Lösung mit mäßig verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Aus 15 g der Säure $C_8H_{12}O_4$ wurden auf diese Weise nur 9,5 g cyclischer Säure $C_8H_{10}O_3$ erhalten. Der stark rot gefärbte, in Wasser und in Äther leicht lösliche, dickflüssige Rückstand, der nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte, wog 5 g. Bei seiner Bildung war die Kondensation, wie immer in stark alkalischen Lösungen, zu weit gegangen. Das beste Resultat wird mit 1prozentiger Bariumhydroxydlösung erhalten.

Aus ihrer Salzlösung ausgefällt ist die Säure $C_8H_{10}O_3$ mehr oder weniger gelblich gefärbt und diese Farbe bleibt auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren bestehen. Erst das Sublimat der Säure, das sich leicht in Form oft 5 cm langer Nadeln bildet, ist rein weiß. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet die gefällte Säure schmale, glänzende Blätter, aus Wasser lange Prismen, die oft laubartig miteinander verwachsen sind. In Ligroin und Petroleumäther löst sich die Säure nicht, ziemlich schwer in Benzol.

Die Analysen und Titrationen der Säure, wie auch die Analyse ihres Silbersalzes, sind schon früher veröffentlicht worden.[1])

[1]) Vgl. Aschan, diese Annalen **387**, 77 (1911).

Digitized by Google

Die Löslichkeit der Säure in Wasser wurde, wie auf S. 196 beschrieben, bestimmt. Bei 25° war sie 0,5939. Nach einem Monat wurde die ursprünglich feingemahlene Säure in Gegenwart der Wasserlösung krystallinisch und hatte sich zu wenigen großen Krystallen umgewandelt; die Löslichkeit hatte sich dann auf 0,5522 vermindert.[1])

Das *Semicarbazon* der Säure, das, in Essigsäure dargestellt und daraus umkrystallisiert, glänzende Blätter bildet, schmilzt unter Zersetzung bei 255—256°. Im Vakuumexsiccator über Nacht waren die Krystalle trüb geworden und beim Erwärmen konnte man den Essigsäuregeruch wahrnehmen. Eine neue Menge aus Essigsäure umkrystallisierten und an der Luft bis zu konstantem Gewicht getrockneten Semikarbazons wurde im Trockenschrank bei 110° bis zu wieder konstantem Gewicht erhitzt.

0,2875 g verloren dabei 0.0629.

Ber. für $C_9H_{13}O_3N_3.CH_3.COOH$		Gef.
$CH_3.COOH$	22,14	21,87

Das von Krystallessigsäure befreite Semicarbazon schmolz bei 255°. In Soda löst es sich leicht und läßt sich daraus wieder mit Mineralsäuren ausfällen.

0,1070 g gaben 0,2016 CO_2 und 0,0559 H_2O.

0,1658 g „ 28,39 ccm Stickgas bei 18° und 766 mm Druck.

	Ber. für $C_9H_{13}O_3N_3$	Gef.
C	51,15	51,38
H	6,21	6,16
N	19,91	19,97

Das *Phenylhydrazon* der Säure $C_8H_{10}O_3$ krystallisiert aus Essigsäure in gelben Nadeln, die bei 222° schmelzen, sogleich oberhalb dieser Temperatur sich zersetzend.

Methylester. 7 g der Säure $C_8H_{10}O_3$ wurden in 60 ccm Methylalkohol, der mit 5 g konzentrierter Schwefelsäure versetzt war, gelöst, die Lösung 4 Stunden im Wasserbad gekocht, der Methylalkohol bis zur halben Menge ab-

[1]) Vgl. Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 495 (1900); Herz, Leitfaden d. theor. Chemie. S. 197 (Stuttgart 1912). Auch könnte man vielleicht an eine Umwandlung der Krystallform denken.

Digitized by Google

destilliert, der Rückstand in Eis-Kochsalzmischung eingetröpfelt und der gebildete Ester dreimal mit absolutem Äther ausgezogen. Die Ätherlösung wurde mit verdünnter Sodalösung gewaschen; als diese auf ein kleines Volumen eingedampft und mit Salzsäure versetzt wurde, krystallisierte daraus etwa 1 g der Säure $C_8H_{10}O_3$, Schmelzp. 181°, wieder aus. Die Ätherlösung wurde mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand, 5 g, wurde bei 14 mm Druck destilliert und siedete: bis zu 112° $^1/_2$ g; 112—113° 3,5 g; der Rückstand $^1/_2$ g.

Der Methylester der Ketonsäure ist eine ziemlich dünne, farblose Flüssigkeit, deren angenehmer Geruch an Kümmel erinnert. Mit alkoholischem Kaliumhydroxyd verseift, gibt er die ursprüngliche Säure zurück.

0,1813 g gaben 0,4250 CO_2 und 0,1160 H_2O.

	Ber. für $C_9H_{12}O_3$	Gef.
C	64,25	63,93
H	7,20	7,16

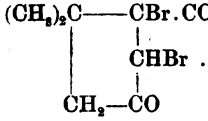
$d_4^{20} = 1{,}0783$; $n_D^{18,5} = 1{,}47860$; M_D gef. = 44,13; M_D ber. = 42,76; $EM_D = 1{,}37$; $E\Sigma_D = 0{,}82$.

Identitätsbestimmung. Die von Prof. W. H. Perkin gütigst überlassene Dicarbonsäure[1]), Schmelzp. 95—156°, vielleicht eine Mischung beider Isomeren, wurde in Wasserlösung 6 Stunden im Einschlußrohr auf 180° erhitzt. Der Schmelzpunkt der erhaltenen Säure war 180—181°. Mit der durch Oxydation der Dehydroisofenchosäure entstandenen Säure $C_8H_{10}O_3$, Schmelzp. 180°, gemischt, schmolz sie bei 180—181°. Auch die Phenylhydrazone der beiden auf verschiedene Weisen dargestellten Ketonsäuren schmolzen beide bei 220—221°, ebenso ihre Mischung. Die von Perkin und Thorpe synthetisierte Säure $C_8H_{10}O_3$ und die von mir durch Oxydation der Deisohydrofenchosäure und Kondensation des entstandenen Produkts dargestellte Säure sind also auch nach diesen Bestimmungen identisch.

[1]) Perkin jr., Thorpe und Walker, Journ. chem. Soc. 79, 779 (1901).

Digitized by Google

Einwirkung von Brom auf die Dimethylcyclopentenoncarbonsäure: 1,2-Dibromsäure,



Die Lösung der Säure $C_8H_{10}O_3$ in Eisessig wurde mit Brom–Eisessiglösung tropfenweise versetzt, bis die gelbe Farbe bestehen blieb. Die Addition war im Anfang ziemlich langsam, später schneller (in der Chloroformlösung war sie schon von Anfang sehr schnell). Zum Schluß wurde Bromwasserstoffentwicklung bemerkbar, und es wurde immer eine etwas größere Menge Brom als die berechnete verbraucht.

Der größte Teil der Essigsäure wurde im Abzug verjagt. Beim Wasserzusatz zu dem Rückstand krystallisierte daraus eine Säure mit dem Schmelzp. 156—158°. Mehrmals aus Essigsäure unter Wasserzusatz im Eisschrank umkrystallisiert, schmolz sie konstant bei 164°. Farblose, glänzende, rombische Blätter; in Sodalösung verschwindet die Farbe einer 1 prozentigen zugesetzten Kaliumpermanganatlösung sofort.

I. 0,1724 g gaben 0,2081 AgBr.
II. 0,1022 g „ 0,1227 AgBr.

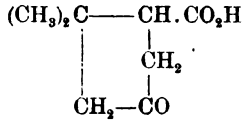
Ber. für $C_8H_{10}Br_2O_3$		Gef.	I	II
Br	50,93		51,37	51,09

Aus der Dibromsäure wurde Brom auf die Weise entfernt, daß man die Säure in Eisessig auflöste und Zinkstaub bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Mengen zusetzte, bis die Zugabe des Zinkstaubs keine Temperaturerhöhung mehr veranlaßte. Dann wurde die Lösung im Wasserbad während einer halben Stunde erwärmt, filtriert, eingedampft und zu dem sirupartigen Rückstand ein wenig Salzsäure zugesetzt. Nach einigen Stunden hatten sich in der Schale dünne, zum Teil zu Bündeln vereinigte Krystallnadeln gebildet. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Petroleumäther schmolzen sie bei 104°. Durch Ausäthern bekam man aus der salzsauren Lösung

Digitized by Google

eine weitere Menge derselben Verbindung, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 104° schmolz.

Als die Säure $C_8H_{10}O_3$ selbst in Eisessiglösung mit Zinkstaub versetzt und auf die oben beschriebene Weise behandelt wurde, reduzierte sie sich zu derselben gesättigten Verbindung mit dem Schmelzp. 104° (Mischprobe), welche man aus der Dibromsäure mit Zinkstaub erhalten hatte. Der Rückstand krystallisierte nun nach Vertreibung der Essigsäure gänzlich; die Ausbeute schien quantitativ zu sein. Dieses Produkt, welchem die Formel



zukommen muß, war gesättigt und bildete ein Semicarbazon, als man es mit gleichen Mengen Semicarbazidhydrochlorid und Kaliumacetat versetzte und in Wasserlösung ein paar Stunden im Wasserbad erhitzte. Aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisiert, schmolz das Semicarbazon bei 216—217°.

Die gesättigte Säure $C_8H_{12}O_3$ wurde noch durch Reduktion der Säure $C_8H_{10}O_3$ mit Natriumamalgam[1]) dargestellt. 2 g der ungesättigten Säure wurden in 100 ccm verdünnter Sodalösung mit 100 g 3prozentigen Natriumamalgams versetzt, ein Kohlendioxydstrom durch die Lösung geleitet und 15 Stunden lang bei Zimmertempeperatur turbiniert. Dann wurde die Lösung filtriert, auf ein kleineres Volumen eingedampft, mit Schwefelsäure angesäuert und dreimal mit Äther behandelt. Als der Äther aus der mit Calciumchlorid getrockneten Lösung abdestilliert wurde, hinterblieb eine dicke Flüssigkeit, die während 2 Tagen nicht krystallisierte. Erst nachdem man sie mit einigen durch Reduktion der Dibromsäure mit Zinkstaub erhaltenen Krystallen versetzt hatte, wurde sie krystallinisch und schmolz, nach dem Umkry-

[1]) Vgl. Perkin jr, Thorpe und Walker, Journ. chem. Soc. 79, 782 (1901).

Digitized by Google

stallisieren, bei 104°. Ihr Semicarbazon vom Schmelzp. 216 bis 217° (unter Zersetzung) schmolz, mit dem Semicarbazon gemischt, bei derselben Temperatur.

Oxydation der Dimethylcyclopentenoncarbonsäure.

4 g der Säure $C_8H_{10}O_3$ wurden in einem kleinen Überschuß Sodalösung gelöst, mit Wasser bis auf 500 ccm verdünnt und nun unter Turbinieren 3prozentige Kaliumpermanganatlösung zugetröpfelt, bis die Farbe bestehen blieb. Es wurden 390 ccm der letztgenannten Lösung verbraucht, entsprechend 4,3 At. Sauerstoff auf 1 Mol. $C_8H_{10}O_3$. Nach dreimaliger Behandlung mit Wasserdampf wurden die vereinigten und mit Salzsäure neutralisierten Filtrate bis auf 400 ccm verdampft, filtriert und mit 5 Tropfen Calciumchloridlösung versetzt. Die vom Calciumcarbonat abfiltrierte Lösung wurde mit einer konz. Lösung von 4 g Calciumchlorid versetzt, 2 Stunden im Wasserbad erwärmt und 24 Stunden lang stehen gelassen. Das abfiltrierte Calciumsalz, das durch ein wenig Carbonat und Oxalat verunreinigt war, wog 3,0 g. Das Filtrat wurde bis auf 100 ccm verdampft; nach 24 Stunden hatten sich nochmals 3,7 g Calciumsalz, das kein Carbonat oder Oxalat mehr enthielt, abgeschieden. Nachdem die Lösung auf ein kleines Volumen eingedampft und über Nacht stehen geblieben war, wurden wieder 2 g Calciumsalz mit etwas Calciumchlorid vermengt, gewonnen.

Der erste Teil des Calciumsalzes (3 g) wurde mit Salzsäure versetzt und viermal mit abs. Äther geschüttelt. Nach Abdestillieren des Äthers aus der mit Calciumchlorid getrockneten Lösung wurde der zuerst ölige Rückstand bald fest und bestand aus langen, schmalen, büschelartig miteinander verbundenen Krystallen. Auf dem Tonteller getrocknet, wogen sie 0,60 g. — Aus dem zweiten Teil des Calciumsalzes (3,7 g) wurde durch dieselbe Behandlung eine größere Menge, 2,37 g derselben Verbindung, erhalten.

Aus dem dritten Teil des Calciumsalzes (2,0 g), der

Digitized by Google

mikroskopisch betrachtet anders aussieht wie die ersteren Fraktionen, erhielt man nach der Behandlung mit Salzsäure und Äther 0,12 g kurzer, dicker Prismen. Eine kleine Menge derselben Verbindung wurde noch aus dem letzten Rückstand der Oxydationsflüssigkeit erhalten.

α,α-Dioxy(α-Keto)-β,β-dimethylglutarsäure,

$$(CH_3)_2C(OH)-CO-CH(CO_2H)-CH_2.CO_2H$$

Die Säure, die aus den zwei ersten Fraktionen des Calciumsalzes erhalten worden war, wurde z. T. aus Wasser, z. T. aus Benzol und Chloroform umkrystallisiert; die besten Krystalle werden aus siedendem Chloroform erhalten. In Petroleumäther löst sich die Säure gar nicht, so daß man sie damit gänzlich aus ihren Benzol- oder Chloroformlösungen ausfällen kann. Schmelzp. 85°.

Im Vakuumexsiccator werden die Krystalle unter Wasserabgabe trüb. Daher wurde zur Analyse nur eine an der Luft getrocknete Säure, deren Gewicht sich darin konstant hielt, angewendet.

0,1572 g gaben 0,2533 CO_2 und 0,0870 H_2O.

	Ber. für $C_7H_{12}O_6$	Gef.
C	43,73	43,95
H	6,30	6,19

0,1082 g der lufttrocknen Säure neutralisierten 12,80 ccm einer 0,0884 normalen Kaliumhydroxydlösung. Ber. für $C_5H_{10}O_2.(CO_2H)_2$ 12,74 ccm.

Die lufttrockne Säure, Schmelzp. 85°, wurde 4 Tage im Vakuumexsiccator gehalten, bis ihr Gewicht konstant blieb. 0,2656 g verloren dabei 0,0239 g.

	Ber. für $C_7H_{10}O_5.H_2O$	Gef.
H_2O	9,38	9,00

Die Säure, die auf diese Weise 1 Mol. Wasser verloren hat, schmilzt bei 99°. Sie ist sehr hygroskopisch; unter Wasseraufnahme verwandelt sie sich an der Luft in die ursprüngliche, bei 85° schmelzende Säure zurück.

Digitized by Google

α,α-Dimethylbernsteinsäure.

$$(CH_3)_2C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

Die aus der dritten Fraktion des in der Oxydationsflüssigkeit der Säure $C_8H_{10}O_3$ entstandenen Calciumsalzes erhaltene Säure schmilzt, aus Wasser umkrystallisiert, bei 140°.

0,1194 g gaben 0,2172 CO_2 und 0,0719 H_2O.

	Ber. für $C_6H_{10}O_4$	Gef.
C	49,29	49,61
H	6,90	6,74

0,0863 g neutralisierten 12,29 ccm 0,0966 normale Natriumhydroxydlösung. Ber. für $C_4H_8.(CO_2H)_2$ 12,23 ccm.

Beweisend für die Konstitution der bei 85° (bzw. 99°) schmelzenden Säuren $C_7H_{12}O_6$ (bzw. $C_7H_{10}O_5$) ist deren Oxydation zu der bei 140° schmelzenden Säure $C_6H_{10}O_4$, der α,α-Dimethylbernsteinsäure. Eine kleine Menge der bei 85° schmelzenden Säure wurde in rauchender Salpetersäure gelöst und die Lösung über einer Bunsenflamme vorsichtig etwa 5 Minuten beinahe zum Sieden erwärmt. Die Salpetersäure wurde dann mit erneuten Mengen Wasser im Wasserbad weggedampft. Aus dem Rückstand krystallisierte die α,α-Dimethylbernsteinsäure, bei 137—138° schmelzend. Die Mischung mit der vorher gewonnenen, bei 140° schmelzenden Säure schmolz bei 137—140°.

Auch in der Kalischmelze wurde die bei 85° schmelzende Säure glatt zu α,α-Dimethylbernsteinsäure oxydiert. 0,2 g der Säure $C_7H_{12}O_6$ gab nach dem Erhitzen mit 2,5 g Kaliumhydroxyd im Silbertiegel und nach der Behandlung der mit Schwefelsäure angesäuerten Wasserlösung der Schmelze mit Äther in quantitativer Ausbeute eine bei 140—141° schmelzende Säure, deren Identität mit der α,α-Dimethylbernsteinsäure durch die Mischprobe und Titration festgestellt wurde.

(Geschlossen den 2. Oktober 1919.)

Digitized by Google

Studien über das freie Rhodan;

von *Erik Söderbäck.*

[Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Upsala.

(Eingelaufen am 26. Februar 1919.)

Geschichtliches.

Die Bemühungen, das freie Rhodan als wohl definiertes chemisches Individuum herzustellen, sind von ziemlich altem Datum. Schon am Ende der dreißiger Jahre des neunzehnten Jahrhunderts wurden einige diesbezügliche Versuche von Liebig angestellt. Seit Berzelius wurden die Sulfocyanide als Verbindungen eines Radikals Rhodan SCN formuliert, welches also in denselben die Rolle der Halogene in den Haloidsalzen übernahm.

Liebig[1]) versuchte nun einfach das Rhodanradikal durch das stark negative Chlor zu verdrängen, indem er *Silber-, Blei-* und *Kaliumrhodanid* der Einwirkung von trocknem *Chlorgas* unterwarf. Die Reaktion des Chlors mit Silber- und Bleirhodanid wurde in der Weise ausgeführt, daß das Halogen über die in einem Glasrohre befindlichen Rhodanide geleitet wurde. Ohne äußere Wärmezufuhr trat dabei Reaktion ein unter ziemlich starker Erhitzung, sowie Farbwechsel von Weiß nach Zinnoberrot. In die kälteren Teile des Rohres destillierten außerdem *Cyanurchlorid* $(CN)_3Cl_3$ und *Chlorschwefel* S_2Cl_2 über, eine Sprengung der Rhodangruppe durch das Halogen anzeigend. Unter den Reaktionsprodukten konnte indessen keine Substanz von der empirischen Formel des Rhodans aufgefunden werden.

Das *Rhodankalium* wurde der Einwirkung des Chlors teils in geschmolzenem Zustande und teils in wäßriger Lösung unterworfen. Die Schmelze färbte sich beim

[1]) Pogg. Ann. 15, 548 (1829).

Digitized by Google

Überleiten von Chlorgas sofort gelb, wonach sie sich aufblähte, immer dickflüssiger wurde und zuletzt erstarrte. In einem gewissen Augenblicke wurde ein roter Dampf ausgestoßen, der sich zu einem roten Pulver verdichtete. Die bei der Analyse dieser roten Substanz gefundenen Schwefelzahlen waren etwas höher als die für SCN berechneten 55,21 Proz., sie schwankten zwischen 57,07 und 67,07 Proz., woraus Liebig den Schluß zog, daß das rote Sublimat ein Gemenge verschiedener Substanzen darstellte.

In *verdünnten* wäßrigen Lösungen von Rhodankalium wurde beim Einleiten von Chlor nichts ausgefällt, aus heißen *konzentrierten* dagegen schied sich ein gelber amorpher Körper aus. Die Analyse desselben lieferte Zahlen, die mit den für Rhodan berechneten recht gut übereinstimmten, weshalb Liebig den Schluß ziehen zu können glaubte, er hätte das Rhodanradikal wirklich isoliert.

Der neue Körper war in den gebräuchlichsten organischen Solvenzien unlöslich, löslich dagegen in konz. Schwefelsäure. Er war ferner völlig unflüchtig, was Liebig etwas bedenklich gegen seine Auffassung als freies Rhodan gemacht zu haben scheint; wenigstens findet er sich veranlaßt hervorzuheben, daß, wenn das Rhodan wirklich flüchtig sei, es sicher nicht einem Berzelius oder einem Davy entgangen wäre.

Die Reaktion zwischen Chlor und konzentrierten wäßrigen Rhodankaliumlösungen wurde später von anderen Forschern näher verfolgt. Die Ergebnisse dieser Versuche wichen indessen von demjenigen Liebigs ab. Es stellte sich nämlich heraus, daß die Zusammensetzung der gelben amorphen Substanz nicht konstant war, sondern innerhalb ziemlich weiter Grenzen schwankte, ferner daß diese außer den drei Elementen der Rhodangruppe auch Sauerstoff und Wasserstoff enthielt. Der Körper konnte demnach nicht einheitlich sein. Liebig selbst gab auch später (1844) zu, *das sogenannte Schwefel-*

Digitized by Google

cyan sei höchstwahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Verbindungen.

Ähnliche Körper wie die aus Rhodankalium und Chlor in wäßriger Lösung erhaltenen, sind später aus demselben Rhodanid durch Einwirkung der verschiedensten oxydierenden Agenzien, wie Salpetersäure, Permanganat, Persulfat, Wasserstoffperoxyd, gewonnen worden.

Von älteren Forschern, die sich mit dem Studium dieser in der chemischen Literatur als *Pseudorhodan* bezeichneten Verbindungen beschäftigt haben, mögen Wöhler, Laurent, Gerhardt und Glutz erwähnt werden; in jüngerer Zeit sind sie namentlich von Goldberg[1]) bearbeitet worden.

Nach den Liebigschen Versuchen zur Herstellung des freien Rhodans vergingen etwa drei Jahrzehnte, ehe diese Aufgabe von anderer Seite angegriffen wurde. Im Jahre 1861 erschien eine Untersuchung von F. Linnemann[2]), deren Zweck die Darstellung des vermeintlichen Anhydrids der Sulfocyansäure $(CN_2)S$ war. Dieselbe Verbindung, die ja als *Cyansulfid* zu formulieren ist, war inzwischen schon von Lassaigne[3]) als Produkt der Einwirkung von Chlorschwefel auf Quecksilbercyanid beobachtet worden. Der Befund Lassaignes wurde indessen von den meisten Chemikern recht mißtrauisch aufgenommen.

Es gelang indessen Linnemann, durch Einwirkung einer ätherischen Jodcyanlösung auf Silberrhodanid eine in rhombischen Blättern krystallisierende Substanz darzustellen, deren empirische Formel und Eigenschaften mit denjenigen des Cyansulfids von Lassaigne völlig übereinstimmend waren.

Jodcyan und Rhodansilber setzen sich also in Äther um nach der Gleichung:

$$J.CN + AgSCN = AgJ + CN.SCN.$$

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **63**, 465; **64**, 166, 439 (1901).

[2]) Diese Annalen **120**, 36 (1861).

[3]) Ann. chim. phys. [2] **39**, 117 (1828).

Digitized by Google

Diese Ergebnisse bewogen Linnemann, auch die Herstellung des Radikals der Rhodanwasserstoffsäure zu versuchen, und zwar durch Einwirkung von in Äther gelöstem Jod auf Rhodansilber, nach der Gleichung:

$$J_2 + 2AgSCN = 2AgJ + 2SCN.$$

Beim Schütteln der Jodlösung mit dem Rhodanid wurde augenblicklich Jodsilber gebildet und außerdem „eine leichtflüchtige, rotbraune Flüssigkeit", die ihrer Zersetzlichkeit halber nicht näher untersucht wurde. Auch wenn das Rhodanid im Überschuß vorhanden war, war die resultierende Lösung immer von Jod braun gefärbt. Als die jodhaltige Lösung einige Zeit aufbewahrt wurde, setzte sie in reichlicher Menge einen gelben, amorphen Körper ab, der außer den Elementen des Rhodans auch diejenigen des *Wassers* enthielt. Linnemann vermutete, daß in der frisch bereiteten Lösung ein *Jodcyansulfid* J.S.CN enthalten sei.

Die Herstellung des von Linnemann gesuchten Cyandisulfids war auch der Zweck einer Untersuchung von R. Schneider vom Jahre 1866[1]). Schneider behandelte Chlorschwefel, S_2Cl_2, in Schwefelkohlenstofflösung mit Silbercyanid und erwartete eine Umsetzung nach der Gleichung:

(a) $$S_2Cl_2 + 2Ag.CN = 2AgCl + S_2(CN)_2.$$

Es wurde eine energische Einwirkung der Komponenten aufeinander beobachtet, und aus der Lösung ließen sich farblose, glänzende Krystalle von äußerst penetrantem, zu Tränen reizendem Geruch abscheiden, deren Zusammensetzung dem *Cyandisulfid* $S_2(CN)_2$ entsprach.

Eine später vorgenommene mikroskopische Untersuchung zeigte indessen, daß die Krystalle nicht einheitlich waren. Zudem ergaben nochmalige Analysen Werte, die von den berechneten erheblich abwichen. Die Annahme von der Identität des krystallisierten Körpers mit Cyandisulfid mußte deshalb aufgegeben werden.

[1]) Pogg. Ann. **129**, 634 (1866).

Digitized by Google

Einige Jahre später erkannte Schneider[1]) die Substanz als ein Gemisch des *Cyansulfids*, $(CN)_2S$, von Lassaigne und Linnemann mit *Cyantrisulfid*, $(CN)_2S_3$, und gab die folgende Erklärung für den Reaktionsverlauf:

Es setzen sich zunächst 1 Mol S_2Cl_2 und 2 Mol AgCN um, wobei nach Gleichung (a) 1 Mol Cyanbisulfid $S_2(CN)_2$ gebildet wird. 2 Mole dieser Verbindung zerfallen aber sofort in 1 Mol. $(CN)_2S$ und 1 Mol $(CN)_2S_3$ nach der Gleichung:

$$2\,S_2(CN)_2 = (CN)_2S + (CN)_2S_3\,.$$

Bei den bis jetzt geschilderten Versuchen, das freie Rhodan zu isolieren, konnte in keinem einzigen Falle eine wohldefinierte Verbindung von dessen empirischer Formel gefaßt werden. Es ist indessen Klason[2]) gelungen, eine derartige Substanz durch Oxydation von *Trithiocyanursäure* $(HSCN)_3$ mit Jod bei Gegenwart von Ammoniumcarbonat darzustellen. Das Oxydationsprodukt, *Cyanurdisulfid*,

$$(CN)_3S_3\,.\,S_3(CN)_3\,,$$

wird als ein weißer, der gefällten Tonerde ähnlicher Niederschlag erhalten.

Bei Erhitzen mit wäßriger Salzsäure liefert der Körper Cyanursäure, Schwefel und Schwefelwasserstoff, womit er als ein Cyanursäurederivat genügend charakterisiert ist.

Ganz neuerdings ist nach dem Abschließen der nachfolgenden Arbeit eine ausführliche, mit modernen physikalisch-chemischen Hilfsmitteln durchgeführte Untersuchung von N. Bjerrum und A. Kirschner[3]) über *komplexe Goldrhodanide* erschienen, die u. a. zum Nachweis von kleinen Mengen freien Rhodans in wäßrigen Auflösungen von den Komplexsalzen $MeAu(SCN)_4$ führte. Hinsichtlich Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] **32**, 187 (1885).

[2]) Journ. prakt. Chem. [2] **33**, 120 (1886).

[3]) D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter Naturv. og Mathem. Afd., 8 Raecke V. 1.

Digitized by Google

Erster Teil.

Darstellung von freiem Rhodan.

I. Einwirkung von Jod auf Rhodanide.

A. Jod und Silberrhodanid.

Die nachstehenden Versuche zur Herstellung des freien Rhodans schließen sich dem oben erwähnten Versuche von Linnemann[1]), das in Silberrhodanid gebundene Rhodan durch Jod zu verdrängen, an.

Als Lösungsmittel wurde zunächst käuflicher Äther verwendet; es konnten dann in der Tat die Angaben Linnemanns bestätigt werden. Beim Schütteln der ätherischen Jodlösung mit Rhodansilber im Überschuß wurde die Jodfarbe rasch geschwächt und zu gleicher Zeit das rein weiße Rhodanid in gelbes Jodid verwandelt. Nach kurzer Zeit war aber die Einwirkung beendigt; Schütteln mit neuen Rhodanidmengen bewirkte nun keine Veränderung der Farbe der Lösung, weshalb es schien, als ob ein Gleichgewicht eingetreten wäre.

Die Stärke der angewandten Jodlösungen schwankte zwischen 1 n und $^1/_{10}$ n. Je größer die anfängliche Konzentration war, um so größer war auch, wie zu erwarten, die Farbenintensität der Gleichgewichtslösung.

Später wurde stets *absoluter* Äther als Lösungsmittel verwendet, um etwaige Komplikationen durch die Gegenwart von Wasser und Alkohol zu vermeiden; im äußeren Reaktionsverlauf ist dabei kein wesentlicher Unterschied zu bemerken.

Auf ein näheres Studium des beim Stehen der Reaktionslösung ausfallenden gelben amorphen Körpers, den schon Linnemann beobachtet hat, habe ich verzichtet, vielmehr den in der frisch bereiteten Lösung existierenden Körper eingehender untersucht.

Die nächstliegende Aufgabe, das Trennen dieses

[1]) Über einen früheren Versuch wird später berichtet werden.

Digitized by Google

Körpers vom Jodüberschuß, erwies sich als außerordentlich schwierig, indem alle Reagenzien, die für das Entfernen des Jods als unlösliche Verbindung geprüft wurden, zugleich auch das lösliche Reaktionsprodukt beseitigten. Es wurde daher auf das vollständige Trennen der Komponenten verzichtet und nur die Hauptmenge des Jods entfernt, durch Schütteln der Flüssigkeit mit metallischem Quecksilber bis zur hellen Gelbbraunfärbung. Die so gewonnenen Lösungen des neuen Köpers waren indessen so verdünnt, daß an ein Isolieren desselben in erheblicheren Quantitäten nicht zu denken war, es mußte deshalb sein Verhalten in Lösung ermittelt werden. Dabei ging ich von der sehr nahe liegenden Annahme aus, daß dieser *freies Rhodan* sei, gebildet nach der Gleichung:

$$J + AgSCN = AgJ + SCN .$$

Über den chemischen Charakter dieses freien Rhodans ließ sich bei der großen Analogie der Rhodanide mit den Halogeniden voraussehen, daß es die größte Ähnlichkeit mit den *Halogenen* aufweisen würde. Die Lösungen wurden deshalb mit solchen Stoffen in Reaktion gebracht, mit denen das Rhodan als Halogen charakteristische Verbindungen geben mußte. Derartige Reagenzien waren Haloidsalze, Metalle usw.

1. Wäßrige Lösungen von *Chloriden* und *Bromiden* gaben mit den ätherischen Lösungen keine merkbare Reaktion, dagegen wurde in wäßrigen *Jodidlösungen* sofort Braunfärbung durch freies Jod erzeugt. Auch absolut alkoholische Jodidlösungen, z. B. eine Cadmiumjodidlösung, wurden beim Mischen mit der Ätherlösung intensiv braunrot gefärbt, und selbst schwerlösliche Jodide, wie Blei-, Silber- und Quecksilberjodid, reagierten, wenngleich träger, in derselben Weise.

2. Von *Metallen* wurden *Eisen* und *Quecksilber* auf ihr Verhalten zu den ätherischen Lösungen untersucht. Als letztere mit Eisenpulver (nicht pyrophorisch) geschüttelt wurden, trat sogleich die für *Eisenrhodanid* cha-

Digitized by Google

rakteristische rotviolette Färbung auf, und nach wenigen Augenblicken war diese so intensiv, daß die Flüssigkeit undurchsichtig wurde.

Beim Schütteln der Lösungen mit metallischem Quecksilber zerfiel das Metall zum Teil in ein graues Pulver, und es entstand ein grauweißer Niederschlag. Das Schütteln wurde so lange fortgesetzt, bis die Lösung sich mit Eisen nicht mehr färbte. Das Quecksilber und die grauweiße Substanz wurden von der Lösung getrennt, mit Wasser ausgekocht, und der wäßrige Auszug mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es trat dabei nur eine schwache Braunfärbung auf. Da nun Merkurirhodanid eine recht erhebliche Löslichkeit in heißem Wasser hat, war somit die Abwesenheit dieser Verbindung im Reaktionsprodukt festgestellt.

Um zu ermitteln, ob überhaupt eine Rhodanverbindung des Quecksilbers entstanden war, wurde das grauweiße Reaktionsprodukt in Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei es ziemlich rasch in Quecksilbersulfid umgewandelt wurde. In der wäßrigen Lösung konnten nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffs durch Kohlensäure große Mengen von *Rhodanwasserstoff* mit den üblichen Reagenzien nachgewiesen werden. Es wird also bei der Einwirkung der ätherischen Lösungen auf Quecksilber ausschließlich *Merkurorhodanid* $Hg_2(SCN)_2$ gebildet.

Aus den beiden eben besprochenen Versuchen ergibt sich, daß Metalle bei der Einwirkung der ätherischen Lösungen in Rhodanide übergehen. Eine derartige Oxydation des Metalls zu Rhodanid ist schwer anders zu erklären als durch eine direkte Addition des freien Rhodans an das Metall. Die Ergebnisse der Versuche führen daher zur Annahme, *daß die fraglichen Lösungen freies Rhodan enthielten.*

3. Eine ähnliche Oxydation unter Anlagerung von Rhodangruppen konnte auch bei anderen Stoffen beobachtet werden. Als Versuchsobjekt wurde zunächst *Kupferrhodanür* CuSCN gewählt, teils weil dieses keine aus-

Digitized by Google

gesprochen reduzierenden Eigenschaften besitzt, und man also nach dem Ausfall des Versuches gewissermaßen zu einer Schätzung der Stärke des Oxydationsmittels gelangen konnte, teils wegen der großen Farbverschiedenheit zwischen dem weißen Cupro- und dem schwarzen Cuprirhodanid.

Als eine Rhodanlösung mit etwas trocknem Rhodanür geschüttelt wurde, färbte sich dieses gräulich, und nach kurzem Schütteln war die Farbe in Tiefschwarz übergegangen. Der Niederschlag wurde von der Lösung getrennt, mit Äther gewaschen und getrocknet. Da weder Cupro- noch Cuprirhodanid in den gewöhnlichen Solvenzien ohne Zersetzung löslich ist, mußte auf die Trennung des schwarzen Körpers vom unveränderten Rhodanür verzichtet werden. Das Cuprirhodanid läßt sich indessen durch einige sehr eigenartige Reaktionen leicht erkennen: So löst es sich z. B. in konzentrierten wäßrigen Lösungen von Rhodankalium mit intensiv brauner Farbe, ferner wird es von schwefliger Säure und anderen reduzierenden Agenzien glatt zu Rhodanür reduziert, und endlich erteilt es, in Wasser suspendiert, diesem eine hellgrüne Farbe und den Geruch nach Cyanwasserstoff. Alle diese Reaktionen wurden in der Tat an dem schwarzen Körper wiedergefunden. Auch das Kupferrhodanür besitzt also die Fähigkeit, aus den Rhodanlösungen freies Rhodan aufzunehmen, um in Rhodanid überzugehen. Es mag hervorgehoben werden, daß in Äther gelöstes Jod sich gegen Kupferrhodanür völlig indifferent verhält, womit, wie mir scheint, die Existenz von freiem Rhodan in den fraglichen Lösungen bewiesen ist.

4. Ein sehr bemerkenswertes Verhalten zeigten die Rhodanlösungen gegenüber dem *Wasser*. Von Meitzendorff[1]) wurde beobachtet, daß *Cuprirhodanid* $Cu(SCN)_2$, in einer größeren Quantität Wasser suspendiert, sich all-

[1]) Pogg. Ann. 56, 89 (1842).

Digitized by Google

mählich in *Cuprorhodanid* CuSCN verwandelt, wobei in der wäßrigen Lösung nebenbei *Rhodanwasserstoff*, *Cyanwasserstoff* und *Schwefelsäure* auftreten. Diese Säuren sind also aus der beim Übergang des Rhodanids in Rhodanür abgespaltenen Rhodangruppe durch die Einwirkung des Wassers entstanden.

Wenn nun die aus Jod und Silberrhodanid erhaltene Lösung freies Rhodan enthielt, mußten bei deren Reaktion mit Wasser eben dieselben drei Säuren entstehen. Dies wurde in der Tat durch den Versuch bestätigt. Als einige Kubikzentimeter der Ätherlösung mit etwa dem gleichen Volumen Wasser geschüttelt wurden, waren Schwefelsäure und Cyanwasserstoff in der wäßrigen Lösung nachzuweisen.

Es erscheint mir bemerkenswert, daß eine so hohe Oxydationsstufe des Schwefels wie Schwefelsäure erreicht wird, ein Umstand, der entschieden dafür spricht, daß dem Rhodan ein ausgesprochener *Halogencharakter* eigen ist.

Aus Jod und Rhodansilber können Lösungen des Rhodans nicht nur mit Äther, sondern auch mit anderen Lösungsmitteln erhalten werden. Es wurden in dieser Hinsicht *Aceton*, *absoluter Alkohol*, *Chloroform*, *Tetrachlorkohlenstoff*, *Benzol*, *Äthylenbromid* und *Schwefelkohlenstoff* untersucht und tatsächlich konnte in allen diesen Solvenzien Einwirkung von Jod auf das Rhodanid beobachtet werden. Die Reaktion verlief in keinem von den untersuchten Solvenzien vollständig, sondern es traten Gleichgewichte ein.

Die Geschwindigkeit, sowie die Gleichgewichtslagen waren für die verschiedenen Flüssigkeiten verschieden, besonders träge verlief die Reaktion in *Schwefelkohlenstoff*, wo zudem das Gleichgewicht nicht so weit nach der Rhodanseite hin verschoben war wie in den übrigen. In *Chloroform* dagegen war die Umsetzung des Jods in Jodid nahezu vollständig; nach beendeter Reaktion einer $^1/_{10}$n-Jodlösung in diesem Solvens war die Gleichgewichts-

Digitized by Google

lösung nur schwach rosafarbig, enthielt also nur Spuren von freiem Jod. Die Beseitigung des überschüssigen Jods konnte deshalb in den Chloroformlösungen ganz unterbleiben.

Die neuen Rhodanlösungen zeigten ganz dasselbe chemische Verhalten wie die ätherischen (s. o.); in den Flüssigkeiten, in denen Eisenrhodanid unlöslich ist, setzte jedoch die Reaktion mit metallischem Eisen erst dann ein, als die Lösung mit ein wenig Äther, (gewöhnlichem oder absolutem) verdünnt wurde.

B. Jod und Quecksilberrhodanid.

Die Erfolge bei der Einwirkung von Jod auf Silberrhodanid in organischen Flüssigkeiten bewogen mich, auch andere Rhodanide in dieser Hinsicht zu prüfen. Es stellte sich dabei heraus, daß die Rhodanide von *Kalium*, *Zink*, *Cadmium*, *Kupfer* und *Blei* sich nicht merkbar mit Jod umsetzten, selbst nicht in solchen Solvenzien, in denen die Rhodanide löslich sind, daß aber *Quecksilberrhodanid* $Hg(SCN)_2$ in sämtlichen untersuchten Lösungsmitteln stark angegriffen wurde. Beim Schütteln von Jodlösungen mit Quecksilberrhodanid wurde die Intensität der Jodfarbe rasch herabgesetzt, bis, wie beim Silberrhodanid, ein Gleichgewichtszustand erreicht wurde. Das feste Reaktionsprodukt wurde als *Quecksilberjodid* (gelbes) erkannt. Die Lösungen wurden durch Schütteln mit Quecksilber von dem hauptsächlichen Jodüberschusse befreit und zeigten alsdann völlig dasselbe chemische Verhalten wie die aus *Silberrhodanid* hergestellten.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß auch das Gleichgewicht der Reaktion des Jods mit *Quecksilberrhodanid* in *Chloroform* extrem nach der Rhodanseite verschoben ist. In *Schwefelkohlenstoff* ist die Einwirkung des Jods auf Quecksilberrhodanid viel glatter als auf Rhodansilber, das Gleichgewicht ist aber in diesem Solvens eben wie beim Rhodansilber am wenigsten nach der Rhodanseite verschoben.

Digitized by Google

II. Einwirkung von Brom auf Rhodanide.

A. Darstellung und Eigenschaften der Rhodanlösungen.

Nach den vorstehenden Versuchen lag es nun sehr nahe, auch das Verhalten des Broms gegen Rhodanide zu prüfen. Der erste Versuch wurde mit *Silberrhodanid* und in käuflichem *Äther* gelöstem Brom ausgeführt. Beim Schütteln der Bromlösung mit dem Rhodanid trat sofort eine rasche Entfärbung ein und nach kurzer Zeit war die Flüssigkeit fast farblos, nur einen Stich ins Bräunliche zeigend. Die rein weiße Farbe des Rhodansilbers ging während der Reaktion in Lichtgelb über, der gelbe Körper wurde als *Bromsilber* erkannt.

Ähnliche Versuche wurden nun mit den verschiedensten organischen Flüssigkeiten als Solvenzien vorgenommen, und zwar mit *absolutem Äther*, *Äthylchlorid* und *-bromid*, *Schwefel-* und *Tetrachlor-kohlenstoff*, *Chloroform*, *Äthylenbromid*, *Benzol* u. a., und von Rhodaniden wurden außer Silberrhodanid auch *Blei-*, *Quecksilber-*, *Cadmium-*, *Zink-*, *Thallium-* und *Kupferrhodanid* geprüft.

Das Ergebnis dieser Versuche war, daß in den gesamten Solvenzien und mit sämtlichen Rhodaniden Einwirkung des Broms stattfand, wobei das Halogen völlig verbraucht und das entsprechende Bromid gebildet wurde.

Die *Geschwindigkeit* der Einwirkung des Broms war von der Natur des Mediums abhängig. Während die Entfärbung einer 1n-Bromlösung in *Schwefelkohlenstoff* durch *Bleirhodanid* in etwas mehr als berechneter Menge nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, erfordert eine ebenso starke, absolut *ätherische* Lösung etwa eine halbe Stunde. Etwa wie Schwefelkohlenstoff verhalten sich in dieser Hinsicht *Benzol* und *Tetrachlorkohlenstoff*, während *Äthylchlorid* und *Äthylbromid* sich dem absoluten Äther anschließen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit scheint auch von dem Grade der *Trockenheit* der Bromlösungen abhängig zu sein. Als z. B. eine durch Phosphorpentoxyd getrocknete

Digitized by Google

Brom–Schwefelkohlenstofflösung mit *Bleirhodanid* geschüttelt wurde, konnte selbst nach Verlauf einer Stunde keine Veränderung der Bromfarbe wahrgenommen werden; wurde jedoch dieselbe Lösung mit *Silber-* oder *Quecksilberrhodanid* behandelt, so setzte eine ziemlich schnelle Entfärbung fast augenblicklich ein.

Die Rhodanide von Silber und Quecksilber reagieren also mit gelöstem Brom viel leichter als Bleirhodanid, analog dem verschiedenen Verhalten der Rhodanide gegen Jod, das ja auf Bleirhodanid ohne Einwirkung ist. Da stärkere Bromlösungen mit Rhodaniden unter beträchtlicher Wärmeentwicklung reagieren, kühlt man zweckmäßig das Reaktionsgemisch mit Eiswasser.

Die aus Brom und Rhodaniden in organischen Flüssigkeiten erzeugten Lösungen waren meistens schwach gelblich gefärbt; in Äthylchlorid und -bromid konnten jedoch bei einer Bromkonzentration, die $^1/_{10}$n nicht überstieg, ganz farblose Flüssigkeiten erhalten werden. Die stärkeren Lösungen hatten einen mehr oder weniger stechenden Geruch, ähnlich dem des Rhodanwasserstoffs. Sie färbten die Haut *hellrot*, die Färbung konnte durch sofortiges energisches Waschen mit Wasser beseitigt werden, ging aber sonst in eine gelbe, die nicht durch Waschen mit Wasser oder Alkalien zu beseitigen war, über.

Wie die aus *Jod* hergestellten Rhodanlösungen, zeigten auch die aus *Brom* und Rhodaniden gewonnenen die charakteristischen Reaktionen mit Jodiden, Metallen, Kupferrhodanür und Wasser.

Sie enthielten also ebenfalls freies Rhodan, gebildet nach der Reaktionsgleichung:

$$2\,MeSCN + Br_2 = 2\,MeBr + 2\,SCN\,.$$

Während die Einwirkung des Jods auf Silber- und Quecksilberrhodanid zu einem Gleichgewicht führt, verläuft obiger Vorgang, wie es scheint, quantitativ.

Es war jedoch denkbar, daß neben dieser Hauptreaktion andere Vorgänge sich abspielten, unter *Sprengung*

Digitized by Google

der Rhodangruppe analog der von Liebig (s. o.) beobachteten Bildung von Chlorschwefel und Cyanurchlorid bei der Einwirkung von Chlor auf trockne Rhodanide. Da nun eventuell gebildeter Bromschwefel und *Cyanbromid* durch Alkalien leicht zersetzt werden, mußte ihre Anwesenheit leicht daran erkannt werden, daß beim Schütteln der Rhodanlösungen mit Alkalilauge Brom in die wäßrige Flüssigkeit als Alkalibromid überging.

Eine derartige Prüfung auf Brom konnte selbstverständlich nur mit Rhodanlösungen in solchen Solvenzien, die sich gegen Brom indifferent verhalten, vorgenommen werden. Sie wurde mit Lösungen in *Schwefel-* und *Tetrachlor-kohlenstoff* ausgeführt, zu deren Herstellung *Silber-* und *Bleirhodanid* verwandt wurden, und ergab, daß die Lösungen von Brom völlig frei waren.

Da eine Spaltung der Rhodangruppe durch das Brom in anderer Weise als oben angegeben höchst unwahrscheinlich ist, und in einer additionellen Verbindung des Rhodans mit Brom letzteres durch Alkalien leicht abzuspalten sein muß, folgt aus dem Versuchsergebnis, daß das Brom bei der Reaktion mit dem Rhodanid *quantitativ* in das feste Reaktionsprodukt eingetreten war. Dessen nähere Untersuchung erschien daher angebracht.

Die *qualitative* Untersuchung ergab, daß es Bromid enthielt. Um die *quantitative* Analyse der Bodenkörper möglichst einfach zu gestalten, wurden diejenigen zum Gegenstand der Analyse gewählt, die bei der Einwirkung von Brom im *Überschuß* auf Rhodanide entstehen; diese mußten ja, falls bei der Reaktion als festes Produkt ausschließlich Bromid gebildet wurde, aus dem reinen Bromid bestehen.

Als Rhodanide kamen die Silber-, Blei- und Quecksilberverbindungen zur Verwendung. Ersteres wurde durch Fällen einer Silbernitratlösung mit Rhodankalium, Auswaschen des Niederschlages mit Wasser und Trocknen bei etwa 70° bereitet. Die Bleiverbindung war das reine Präparat Kahlbaums, das aus heißem Wasser einmal

Digitized by Google

umkrystallisiert und ebenfalls bei etwa 70° getrocknet wurde. Das Quecksilberrhodanid endlich wurde durch Fällen einer Mercurinitratlösung mit der berechneten Rhodankaliummenge, Umkrystallisieren des Niederschlags aus heißem Wasser und Trocknen bei etwa derselben Temperatur wie oben gewonnen. Als Lösungsmittel dienten Schwefelkohlenstoff und absoluter Äther.

Bei der Analyse der Bodenkörper wurden nur Brombestimmungen ausgeführt, da es ja zunächst darauf ankam, zu entscheiden, ob die Substanzen aus reinem Bromid bestanden oder nicht. Die Ergebnisse der Analysen sind in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben. Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Bromzahlen ist hinreichend gut, um den Schluß zu rechtfertigen, daß, wenn Brom in Überschuß auf Rhodanide in organischen Flüssigkeiten einwirkt, erstere quantitativ in Bromide verwandelt werden.

	Proz. Br ber.	Proz. Br gef.	
		CS_2	Äther
$PbBr_2$	43,59	43,08	43,56
AgBr	42,55	42,35	42,63
$HgBr_2$	44,43	44,17	44,32

Allein es liegt kein Grund vor, anzunehmen, daß die Verhältnisse anders liegen, wenn das Brom in äquivalenter oder weniger als äquivalenter Menge zugegen ist, weshalb der Satz ohne größeres Bedenken auf diesen Fall ausgedehnt werden kann.

B. Spontane Zersetzung der Rhodanlösungen.

Die aus Brom und Rhodaniden in organischen Solvenzien gewonnenen Lösungen sind ebensowenig wie die aus Jod hergestellten beständig, sondern scheiden beim Aufbewahren gelbe bis gelbrote amorphe Körper ab. Das erste Anzeichen der eintretenden Zersetzung ist eine gelbe Trübung der Lösungen, worauf die Wandungen

Digitized by Google

des Gefäßes einen gelben Beschlag erhalten und gelbe amorphe Flocken ausfallen. Das Eintreten der Ausfällung läßt sich meistens nicht unerheblich verzögern, wenn die Flüssigkeit in Bewegung gehalten wird. Die Stabilität der Lösungen läßt sich durch Erniedrigung der Temperatur bedeutend erhöhen, anderseits führt Temperatursteigerung eine beschleunigte Zersetzung herbei.

Die *Stabilität*, sofern sie sich im Ausbleiben der Ausfällung von amorpher Substanz kundgibt, ist von der Natur des Lösungsmittels abhängig. So sind z. B. Lösungen in Äthylchlorid, Äthylbromid und Äther relativ haltbar, während Schwefelkohlenstofflösungen auffallend rasch zerstört werden. Meistens tritt in Lösungen, die aus 2n-Bromlösungen dargestellt sind, bei Zimmerwärme fast sogleich nach der Darstellung Zersetzung ein.

Zwecks näherer Untersuchung wurden amorphe Substanzen in erheblicheren Quantitäten aus *Schwefel-* und *Tetrachlorkohlenstoff* sowie *Chloroform* hergestellt. Die Flüssigkeiten waren mit großer Sorgfalt gereinigt. Die Rhodanlösungen wurden aus etwa 1n-Bromlösungen bereitet und in gut verschlossenen Jenakolben während etwa einer Woche sich selbst überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit war freies Rhodan mittels der Schwefelsäurereaktion nicht mehr nachzuweisen. Die Niederschläge wurden abfiltriert, mit dem Lösungsmittel gewaschen und dann einige Zeit im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Die Ausbeuten aus 16 g Brom, 11,6 g Rhodan entsprechend, betrugen in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform etwa 4 g, in Schwefelkohlenstoff hingegen etwa das doppelte.

Die drei so gewonnenen Substanzen boten äußerlich recht große Verschiedenheiten dar. Der aus Tetrachlorkohlenstoff abgeschiedene Körper stellte ein ziegelrotes, äußerst leichtes, amorphes Pulver dar, dem kleine glänzende, hellgelbe Krystallnadeln beigemischt waren. Die aus Schwefelkohlenstoff und Chloroform gewonnenen

Digitized by Google

Substanzen hingegen waren von Krystallbeimischungen frei und erschienen völlig homogen. Während das in Chloroform gebildete Produkt orangegelb gefärbt war, hatte das aus Schwefelkohlenstoff erhaltene einen ziegelroten Farbenton.

Sämtliche Substanzen waren in den gewöhnlichen organischen Solvenzien, auch in Eisessig, Nitrobenzol u. dgl. selbst beim Erhitzen unlöslich. In warmer konz. Schwefelsäure, ebenso in starker Kalilauge, lösten sie sich zwar auf, die Auflösung war aber allem Anschein nach mit weitgehender Zersetzung verknüpft.

Bei der Analyse der amorphen Verbindungen wurde der Schwefel nach Carius, Kohlenstoff und Wasserstoff nach Liebig und der Stickstoff nach Dumas bestimmt. Die aus Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff erhaltenen Präparate erwiesen sich als chlorhaltig.

I. Substanz aus CCl_4.

0,1995 g gaben 0,7388 $BaSO_4$.
0,1459 g „ 0,1044 CO_2 und 0,0117 H_2O.
0,1942 g „ 0,1401 „ „ 0,0151 „
0,0986 g „ 20,4 ccm Stickgas bei 14° u. 749 mm Druck.
0,2086 g „ 0,0252 AgCl.

II. Substanz aus CS_2.

0,1944 g gaben 0,7270 $BaSO_4$.
0,1837 g „ 0,1337 CO_2 und 0,0173 H_2O.
0,1116 g „ 22,4 ccm Stickgas bei 17° u. 765 mm Druck.

	Ber. für	Gef.		
	$(SCN)_x$	I		II
S	55,21	50,85		51,35
C	20,67	19,51	19,67	19,97
H	—	0,89	0,87	1,05
N	24,13	24,12		23,91

Aus den Analysen ist ersichtlich, daß die amorphen Produkte kaum reine chemische Verbindungen sein können. Sie dürften ihrer Hauptmenge nach aus einem Polyrhodan oder vielleicht mehreren von der Formel $(SCN)_x$ bestehen.

Eine ähnliche amorphe, ebenfalls farbige Verbindung von der empirischen Formel des Rhodans ist schon vor-

Digitized by Google

her von Muthmann und Clever[1]) bei der Darstellung von *Stickstoffpentasulfid* N_2S_5 isoliert worden, das sich aus Schwefelstickstoff N_4S_4 mit Schwefelkohlenstoff bei 100° bildet:

$$N_4S_4 + 2CS_2 = N_2S_5 + 2SCN + S.$$

Das dabei primär auftretende freie Rhodan wird bei der hohen Temperatur polymerisiert. Der Körper stellt ein ockerbraunes, stark hygroskopisches Pulver dar, das hartnäckig kleine Mengen von Schwefelkohlenstoff zurückhält. Bei Verbrennung der Substanz wurde bis zu 1 Proz. Wasser erhalten (vgl. die obigen Analysen). Dieses Wasser konnte aber kein konstitutiver Bestandteil des Körpers sein, da dieser auch bei der Verwendung peinlichst getrockneter Materialien in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten wurde.

Verhalten der amorphen Körper zu Cyankalium.

Werden die genannten Zersetzungsprodukte des Rhodans mit konz. wäßrigen Lösungen von Cyankalium digeriert, so gehen sie innerhalb etwa 12 Stunden bei Zimmertemperatur in rein *schwarze*, ebenfalls amorphe Substanzen über. Wie die Muttersubstanzen sind diese unlöslich in organischen Solvenzien, dagegen leicht löslich in Alkalien mit brauner Farbe. Die Flüssigkeiten, aus denen sich diese schwarzen Körper gebildet haben, riechen intensiv nach Cyanwasserstoff und geben nach Ansäuern starke Reaktion auf Rhodanionen.

Die zur Analyse bestimmten Präparate der schwarzen Substanzen wurden aus den in Schwefelkohlenstoff und Chloroform erzeugten Umwandlungsprodukten hergestellt. Diese wurden etwa zwei Tage mit ziemlich starken Cyankaliumlösungen digeriert, wonach die Produkte mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann zunächst an der Luft, später einige Zeit im Vakuumexsiccator getrocknet wurden.

[1]) Zeitschr. anorg. Chem. **13**, 200 (1897).

Digitized by Google

I. Substanz aus $(SCN)_x$ in CS_2.

0,1904 g gaben 0,4480 $BaSO_4$ (Carius).
0,1085 g „ 26,4 ccm Stickgas bei 15° u. 757 mm Druck.
0,1803 g „ 0,1438 CO_2 und 0,0222 H_2O.

II. Substanz aus $(SCN)_x$ in $CHCl_3$.

0,1878 g gaben 0,4015 $BaSO_4$.
0,0969 g „ 23,7 ccm Stickgas bei 13° u. 773 mm Druck.
0,1959 g „ 0,1750 CO_2 und 0,0220 H_2O.

	Ber. für $(CN)_2SOH$	Gef. I	Gef. II
S	31,71	32,31	29,35
C	23,74	21,75	24,36
H	1,00	1,37	1,25
N	27,72	28,84	29,69

Die ermittelte Zusammensetzung der schwarzen amorphen Substanzen liegt am nächsten einer Verbindung $(CN)_2SOH$. Die Übereinstimmung ist ja wenig befriedigend, allein es konnte kaum anders erwartet werden, da die Stoffe amorph und unlöslich sind und aus unreinen Verbindungen entstanden waren.

III. Darstellung von Rhodan aus Chlor und Rhodanid.

Nach dem Mißerfolge Liebigs[1]) bei der Einwirkung gasförmigen Chlors auf trocknes Rhodansilber, wobei als Spaltungsstücke des Rhodans Chlorschwefel und Cyanurchlorid erscheinen, war es von Interesse, zu entscheiden, ob Chlor in *Lösung* ebenso wirkt oder unter diesen Bedingungen wie das Brom lediglich ein Verdrängen des Rhodans aus dem Rhodanid bewirkt.

Da die meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmittel von Chlor stark angegriffen werden, beschränkte ich mich auf einen Versuch mit in *Tetrachlorkohlenstoff* gelöstem Chlor. Lösungen in diesem Solvenz von verschiedener Konzentration wurden mit *Blei-*, *Silber-* und *Quecksilberrhodanid* in Überschuß geschüttelt. Auf erstgenanntes konnte keine Einwirkung des Chlors beobachtet werden, selbst nach stundenlangem Schütteln hatte

[1]) Vgl. geschichtliche Einleitung.

Digitized by Google

die Lösung noch ihre anfängliche Farbe und den Geruch nach Chlor. Mit Silber- und Quecksilberrhodanid hingegen setzten glatte Reaktionen sofort ein, und schon nach wenigen Augenblicken waren der Geruch und die Farbe des Chlors verschwunden.

Die festen Reaktionsprodukte erwiesen sich als *Chlorsilber* und *Quecksilberchlorid.* Die Lösungen zeigten das Verhalten des freien Rhodans gegenüber Jodiden, Metallen, Kupferrhodanür und Wasser. Sie wurden auf leicht abscheidbares Chlor, d. h. auf Chlorschwefel und Cyanchloride in derselben Weise wie die aus Brom dargestellten geprüft. Dabei wurden nur Spuren von Chlor gefunden. Nennenswerte Mengen von Chlorschwefel und Cyanchloriden existierten daher nicht in den Lösungen; Chlor in Tetrachlorkohlenstoff reagiert also mit Silber- und Quecksilberrhodanid dem Brom und dem Jod analog, nach der Gleichung:

$$2\,Me.SCN + Cl_2 = 2\,Me.Cl + 2\,SCN.$$

IV. Isolierung des freien Rhodans.

A. Vorversuche.

1. Nach den geschilderten Ergebnissen war die nächstliegende Aufgabe, das Rhodan aus seinen Lösungen als wohldefinierte Verbindung abzuscheiden. Dazu standen hauptsächlich zwei Wege zur Verfügung: entweder starke Abkühlung von konz. Lösungen in Solvenzien, wo man eine geringe Löslichkeit des Rhodans vermuten konnte, oder Einengen von Lösungen in sehr leichtflüchtigen Solvenzien bei niedriger Temperatur.

Die erste Methode lieferte anfänglich negative Resultate, woran ein etwas übertriebenes Bedenken gegen die Herstellung von stärkeren Rhodanlösungen die Schuld trug; ich ging daher bald zum zweiten Verfahren über. Als Lösungsmittel wurden *Äthylchlorid*, Siedep. + 12°, *Äthylbromid*, Siedep. + 38°, und *absoluter Äther*, Siedep. + 35°, gebraucht. Die etwa halbnormalen Lösungen

Digitized by Google

wurden im Vakuum über Schwefelsäure ohne äußere Kühlung eingeengt.

Dabei trat keine Krystallisation herein, obwohl durch das lebhafte Kochen der Flüssigkeiten eine erhebliche Temperaturerniedrigung bewirkt wurde; die Lösungen hinterließen vielmehr kleine Quantitäten eines klaren, dicken, gelben Öls, in dem keine Spur von Krystallen zu entdecken war. Dieses Öl war außerordentlich unbeständig. Bei ganz gelinder Erhitzung wurde plötzlich ein gelber Dampf ausgestoßen, und das Öl momentan in einen ziegelroten, lockeren Körper verwandelt. Ein ähnliches Verpuffen trat auch dann ein, als die Substanz mit etwas Eisen- oder Kobaltpulver in Berührung gebracht wurde. Die explosionsartige Verwandlung des Öls erfolgte mehrmals auch ganz *spontan*, wobei die Wandungen des Vakuumgefäßes mit einem gelbroten Sublimat bekleidet wurden. Wenn die Verpuffung der öligen Substanz ausblieb, trocknete diese allmählich zu einem gelbbraunen oder gelbroten Harze ein.

Auf die quantitative Untersuchung der flüssigen Eindampfungsrückstände wurde verzichtet, da ich nicht in Besitz eines Kriteriums der vollständigen Beseitigung des Lösungsmittels war, und eine längere Aufbewahrung der Substanzen im Vakuum über Schwefelsäure sich durch deren großen Zersetzlichkeit verbot. Daß die Körper wenigstens zum Teil aus freiem Rhodan bestanden, wurde daraus ersichtlich, daß sie beim Behandeln mit Lösungsmitteln sich teilweise auflösten, und die Lösungen die Reaktionen des freien Rhodans lieferten.

2. Nach diesen wenig hoffnungsvollen Versuchen versuchte ich wieder durch Abkühlung von stärkeren Rhodanlösungen zum Ziele zu kommen. Durch einen Zufall wurde die Beobachtung gemacht, daß, wenn eine nicht zu verdünnte Rhodanlösung in *Tetrachlorkohlenstoff* ($^n/_2$ oder stärker) durch Eiswasser abgekühlt wird, die Flüssigkeit sich durch Ausscheidung von kleinen Tropfen trübt. Beim Steigen der Temperatur der Lösung bis

Digitized by Google

zur Zimmerwärme, verschwindet die Trübung sofort, um sich beim Abkühlen wieder einzustellen.

Wird aber die Temperatur einige Zeit niedrig gehalten, so vergrößern sich die Tröpfchen ziemlich rasch und erscheinen jetzt als gelbgefärbt. Wenn man nun versucht, sie durch Temperatursteigerung wieder in Lösung zu bringen, so gelingt dies nicht, der flüssige Körper hat offenbar eine Veränderung erlitten. Beim Stehen der Lösung in der Kälte oder bei Zimmerwärme werden die ausgeschiedenen Tropfen immer dickflüssiger und setzen sich zuletzt an den Wandungen oder am Boden des Gefäßes ab, wo sie allmählich zu einem rotbraunen Harz erstarren.

Auch stärkeres Kühlen, durch Eis und Kochsalz bewirkte keine Krystallisation. Schließlich wurde der gesuchte Weg gefunden durch die Beobachtung, daß auch stärkere Lösungen (2 n) in *Schwefelkohlenstoff* sowie in Kohlenwasserstoffen, *Pentan* und *Heptan*, in der Kälte flüssige Substanz ausscheiden. Damit war der Weg gewiesen, zum krystallisierten Rhodan zu gelangen.

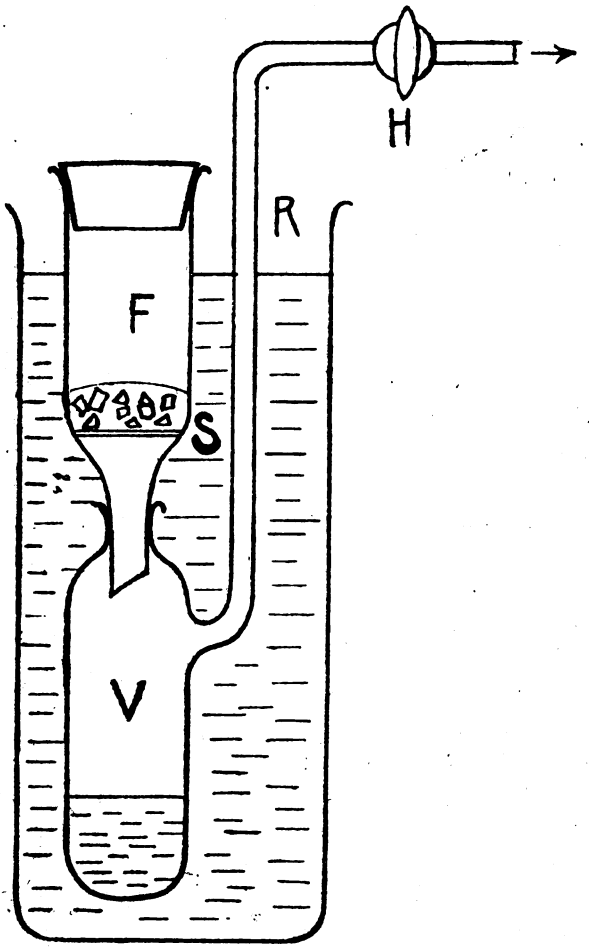
B. Darstellung von krystallisiertem Rhodan.

Etwa 2n-Lösungen von Rhodan in *Schwefelkohlenstoff*, aus 8 g Brom in 50 ccm Solvens hergestellt, wurden in einem weiten Präparatenrohre in einer Kältemischung von Äther und fester Kohlensäure abgekühlt. Die anfängliche Temperatur des Kältebades betrug etwa -70°. Beim Eintauchen in die Kältemischung wurden die Lösungen fast momentan getrübt, und nach kurzer Zeit setzten sich an den Wandungen des Rohres kreisförmige Aggregate von fast rein weißen Krystallen ab. Die Krystallisation setzte bald aus der ganzen Flüssigkeit ein, deren anfänglich hellgelbe Farbe während des Abkühlens ganz verblaßte.

Die ausgeschiedenen Krystalle wurden von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, wobei, da die Filtration unbedingt bei niedriger Temperatur auszu-

Digitized by Google

führen war, die beistehende Vorrichtung benutzt wurde. (Fig. 1.) Das Filtrierrohr *F* ist in der etwas mehr als 50 ccm fassenden Vorlage *V* luftdicht eingeschliffen. Letztere trägt das seitliche Rohr *R*, dessen Kanal



kapillar ist und das oben den Hahn *H* trägt. Durch einen dickwandigen Gummischlauch wird *R* mit der Saugpumpe verbunden.

Kurz vor dem Filtrieren wurde der ganze Apparat so weit in die in eine Vakuumflasche gefüllte Kälte-

Digitized by Google

mischung aus Äther und Kohlensäure niedergesenkt, daß die Filtrierscheibe *S* sich etwa 2 cm unterhalb der Oberfläche derselben befand.

Nach beendeter Filtrierung wurde das Filtrierrohr sofort mit einem Gummistopfen verschlossen und der Apparat evakuiert. Nach einiger Zeit wurde trockne Luft eingelassen, der Apparat aus dem Kältebade gehoben und nun die Mutterlauge enthaltende Vorlage möglichst rasch gegen eine gleiche ausgewechselt, die zur Fernhaltung von Feuchtigkeit etwas konz. Schwefelsäure enthielt. Das ganze wurde nun wieder in das Kältebad niedergetaucht und von neuem evakuiert. Nach einiger Zeit wurde wiederum trockne Luft hereingelassen und danach evakuiert. Das Verfahren wiederholte ich 3—4 Stunden lang, wodurch der anhaftende Schwefelkohlenstoff ganz verjagt wurde.

Frisch abfiltriert waren die Krystalle blaßgelb, in einem einzelnen Falle fast rein weiß, sie färbten sich jedoch während des Trocknens ein wenig stärker gelb. Ihr Habitus war der Kleinheit wegen nicht zu ermitteln. Die Ausbeute an krystallisierter Substanz wurde für jeden Versuch auf etwa 1 g geschätzt.

Die Substanz wurde einige Stunden im Filtrierrohr in der Kältemischung aufbewahrt. Zur Analyse und zur Bestimmung des Schmelzpunktes wurden mit einem gekühlten Glasstabe Substanzproben entnommen.

Bei der Schmelzpunktermittlung diente als „Heizflüssigkeit“ mit fester Kohlensäure gekühlter Alkohol: die Substanz wurde in einem kleinen, relativ dünnwandigen, vorher gekühlten Glasrohre, dessen offenes Ende mit einem Kork verschlossen wurde, an der Kugel eines Quecksilberthermometers befestigt. Durch lebhaftes Rühren wurde für gleichmäßige Temperatur des Bades gesorgt. Es wurde für zwei Substanzproben aus verschiedenen Bereitungen als Schmelzpunkt -3^0 bis -2^0 erhalten.

Die Schmelzen waren hellgelb, schwach getrübt und

Digitized by Google

verhältnismäßig leichtbeweglich. Sie ließen sich unschwer bis auf -20^0 unterkühlen, erstarrten aber stets unterhalb -30^0 zu hellgelb gefärbten Krystallen. Bei einem einzelnen derartigen Erstarrungsversuch wurden gut ausgebildete *Tafeln von rhombischem Umriß* erhalten.

Wird die Temperatur der verflüssigten Substanz unter dem Schmelzpunkt gehalten, so erleidet die Flüssigkeit während einiger Stunden keine sichtbare Veränderung. Steigert man aber die Temperatur auf Zimmerwärme, so tritt rasche Veränderung ein. Die Schmelze färbt sich zunächst tief gelb, wird rasch zunehmend dunkler, zuletzt rötlich braun. Zu gleicher Zeit nimmt die Beweglichkeit rasch ab. In einem gewissen Zeitpunkt wird ein gelber Rauch ausgestoßen und die Flüssigkeit momentan unter starker Erhitzung in einen dunkel ziegelroten, amorphen festen Körper verwandelt.

Kleine Tropfen und dünne Schichten der Substanz erstarren allmählich zu einem klaren, braunen bis braunroten Harze.

Bei der Analyse der Substanz wurden wegen ihrer großen Unbeständigkeit lediglich Schwefelbestimmungen ausgeführt, und zwar nach Carius. Um während des Abwägens von Substanz Temperatursteigerung möglichst zu vermeiden, wurde das Substanzrohr in ein mit Baumwolle gefüttertes Reagenzrohr, das verschlossen wurde, eingeschoben. Die Fulmination der Substanz trat jedesmal während des Erkaltens des Einschmelzrohrs ein. Es wurden Substanzen aus drei verschiedenen Bereitungen analysiert.

I. 0,1442 g gaben 0,5770 $BaSO_4$.
II. 0,1317 g „ 0,5307 „
III. 0,2418 g „ 0,9733 „

	Ber. für SCN	Gef. I	II	III
S	55,21	54,94	55,33	55,27

Die ermittelten Schwefelzahlen stimmen gut auf freies Rhodan, woraus der Schluß zu ziehen ist, *daß*

Digitized by Google

freies Rhodan einen krystallisierten Körper darstellt, dessen Schmelzpunkt in der Nähe von -3^0 zu liegen scheint.

Die Farbe des reinen Rhodans ist wenigstens bei niedrigen Temperaturen weiß; die nach dem obigen Verfahren erhaltenen Präparate waren nach der Beseitigung des Schwefelkohlenstoffs immer gelblich gefärbt, was möglicherweise der zersetzenden Wirkung kleiner Feuchtigkeitsmengen zuzuschreiben ist.

Die Veränderung, welche das verflüssigte Rhodan bei Zimmertemperatur erfährt, erinnert lebhaft an die Verwandlung, welche *Rhodanwasserstoff* unter denselben Bedingungen erleidet.[1])

Gegen organische Solvenzien verhält sich das krystallisierte Rhodan je nach der Löslichkeit etwas verschieden. In Alkohol und Äther, in denen die Löslichkeit besonders groß zu sein scheint, tritt spielend leichte Auflösung ein, mit Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff dagegen schmilzt es zunächst und geht alsdann bei energischem Umschütteln in Lösung. Ebenso verhält sich das krystallisierte Rhodan zum *Wasser*, die Auflösung darin ist jedoch mit Zersetzung verknüpft die wäßrige Lösung riecht intensiv nach *Cyanwasserstoff* und enthält überdies *Rhodanwasserstoff* und *Schwefelsäure*.

Es gelingt indessen selten, das durch Berührung mit einem Lösungsmittel verflüsssigte Rhodan vollständig in Lösung zu bringen, meistens bleiben kleine, mehr oder weniger stark braun gefärbte, halbflüssige Tröpfchen ungelöst zurück. Es scheint mir dies dafür zu sprechen, daß freies Rhodan bei Gegenwart eines Lösungsmittels eine rasche Veränderung erfährt, was selbst bei niedriger Temperatur, wie sich aus den S. 238 dargelegten Versuchen ergibt, stattfindet.

Gegen viele Stoffe zeigt das freie Rhodan in flüssigem Zustand in häufig gesteigertem Maße das Verhalten des Rhodans in Lösung. So wird z. B. *Kupferrhodanür* davon

[1]) **Rück** und **Steinmetz**, Zeitschr. f. anorg. Chem. 77, 51 (1912).

Digitized by Google

sofort geschwärzt. Mit *Eisenpulver* in Berührung gebracht, erstarrt es in kurzer Zeit zu einer schwarzvioletten Masse von *Eisenrhodanid.* Bei dieser letzteren Reaktion ist für eine gute Kühlung besonders zu sorgen, weil sonst durch die Reaktionswärme Fulmination des Rhodans erfolgen kann.

Zweiter Teil.

Chemische Charakteristik des freien Rhodans.

Allgemeines.

Als die ersten Versuche, das Rhodan aus seinen Lösungen in organischen Flüssigkeiten zu isolieren, mißlangen, ging ich zu einer umfassenderen Untersuchung der Lösungen über. Es wurde deren Verhalten zu Stoffen verschiedensten chemischen Charakters studiert, um wenn möglich weitere Stützen für die Annahme von freiem Rhodan in den Lösungen beizubringen und das Bild desselben als zusammengesetztes Halogen zu ergänzen, eventuell auch Aufschlüsse über die Struktur des Rhodans zu erhalten.

Ich habe bei diesen Untersuchungen eine sehr wertvolle Richtlinie in der Tatsache gehabt, daß Rhodan in seinem Verhalten zu Jodiden sich als mindestens *ebenso stark elektronegativ wie das Jod* betätigt hatte. In den Fällen, wo eine glatte Reaktion eines Stoffes mit Jod erfolgt, konnte daher erwartet werden, daß eine analoge Reaktion mit freiem Rhodan eintreten würde, sofern gleichartige Versuchsbedingungen sich ermöglichen ließen. Daß Komplikationen im Reaktionsverlauf, der zusammengesetzten Natur des Rhodans zufolge, eintreten könnten, war a priori einleuchtend.

Die Herstellung der Rhodanlösungen geschah meistens durch Einwirkung von Brom auf Rhodanide. Das verwendete Brom war reinstes Präparat von Kahlbaum, auf dessen weitere Reinigung verzichtet wurde. Als Lösungsmittel wurden außer absolutem *Äther* meistens

Digitized by Google

solche benutzt, die gegen Brom indifferent sind, wie *Schwefel-* und *Tetrachlorkohlenstoff*, und als Rhodanid fast ausschließlich *Bleirhodanid.*

Dieses besitzt den übrigen Rhodaniden gegenüber recht große Vorzüge. So ist es seiner ziemlich grobkrystallinischen Struktur zufolge leicht in reinem und namentlich trocknem Zustande zu erhalten, ferner völlig unlöslich in den gebräuchlichsten Solvenzien und endlich sehr billig, wodurch die Herstellung größerer Quantitäten von Rhodanlösung ohne allzu große Kosten ermöglicht wird.

Nach beendetem Umschütteln mit der Bromlösung setzt sich der aus Bleibromid und Bleirhodanid bestehende Niederschlag so rasch und vollständig ab, daß das Filtrieren der Rhodanlösung meistens unterbleiben kann. In den Fällen, wo es darauf ankommt, peinlichst trockne Rhodanlösungen zu beschaffen und demzufolge scharf getrocknetes Brom zu verwenden ist, ist man jedoch an die Benutzung von *Silber-* und *Quecksilberrhodanid* angewiesen (vgl. S. 229).

Die Reaktion des Broms mit Rhodaniden ist bei erheblicherer Konzentration des Halogens von so großem Wärmeeffekt begleitet, daß Kühlen des Reaktionsgefäßes mit Eiswasser unbedingt nötig ist. Für Lösungen in solchen Flüssigkeiten, wo das Rhodan eine niedrige Löslichkeit hat, wie Schwefel- und Tetrachlorkohlenstoff, ist jedoch eine sehr mäßige Kühlung geboten, weil sonst das Rhodan sich in flüssiger Form aus der Lösung teilweise ausscheiden kann.

I. Rhodan und Metalle.

Da das Rhodan stets als Lösung in organischen Flüssigkeiten vorlag, konnte Einwirkung von Metallen deren Rhodanide grobkrystallinische Struktur haben, nur in solchen Solvenzien erwartet werden, wo das Rhodanid nennenswerte Löslichkeit hatte. Eine Ausnahme davon mußte jedoch das *Quecksilber* bieten, da dieses als Flüssig-

Digitized by Google

keit beim Umschütteln immer eine frische Angriffsfläche darzubieten vermag.

Es ließ sich also vorhersehen, daß keine Einwirkung des Rhodans auf die Alkali- oder Erdalkali-Metalle in Flüssigkeiten wie Schwefel- und Tetrachlorkohlenstoff sowie reinem Äther, worin die entsprechenden Rhodanide unlöslich sind, erfolgen würde. Da auch die Rhodanide von *Magnesium*, *Zink*, *Cadmium*, *Mangan*, *Nickel* und *Kobalt* oder allgemein Rhodanide vom Typus $Me(SCN)_2$ in den genannten Solvenzien unlöslich sind, mußte dasselbe von den meisten vorwiegend mono- und bivalenten Metallen gelten.

Versuche, die mit Natrium und Zink in absolutem Äther sowie mit Zink in Schwefelkohlenstoff angestellt wurden, lieferten demgemäß negative Resultate.

Nun sind aber die Rhodanide der fraglichen Metalle in *absolutem Alkohol* meist leicht löslich, weshalb es nicht unwahrscheinlich erschien, daß in diesem Solvens Rhodanidbildung stattfinden könne. Dabei mußten jedoch die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden ausgeschlossen werden, da diese ja von Alkohol stark angegriffen werden und somit zu komplizierten Reaktionen Anlaß geben könnten.

Die Herstellung von Rhodanlösungen in Alkohol vermittelst Brom erschien mir indessen bedenklich, und die Verwendung von Jod war aus mehreren Gründen ungeeignet. Da aber Lösungen von den fraglichen Rhodaniden in absolutem Alkohol mit fast beliebigen organischen Flüssigkeiten verdünnt werden können, ohne daß Ausscheidung von Rhodanid oder Schichtenbildung stattfindet, ließ sich voraussehen, daß in Rhodanlösungen in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff u. a. nach Verdünnen mit absolutem Alkohol die Rhodanidbildung erfolgen würde; der Versuch bestätigte dies.

Von den Elementen der dritten und vierten Gruppe des periodischen Systems habe ich das *Aluminium* und das *Zinn* auf ihr Verhalten zum Rhodan untersucht. Über

Digitized by Google

die Löslichkeit von Stanni- und Aluminiumrhodanid war mir von vornherein nichts bekannt, weshalb Versuche aufs Geratewohl angestellt werden mußten. Es ergab sich dabei, daß Aluminium und Zinn immer bei Gegenwart von Alkohol durch Rhodan angegriffen werden, aber zudem auch, wenn Äther zugegen ist, gleichgültig mit welchem Solvens letzterer gemischt ist. Ähnlich verhielten sich auch *Arsen* und *Antimon*; diese werden jedoch auch bei Abwesenheit von Äther durch Rhodan in die entsprechenden Rhodanide übergeführt, so z. B. von Rhodan in Schwefelkohlenstoff.

Zink.

Zinkrhodanid, $Zn(SCN)_2$, wurde zum erstenmal von Meitzendorff[1]) dargestellt durch Auflösen von Zinkcarbonat in wäßrigem Rhodanwasserstoff. Es stellt einen weißen krystallinischen Körper dar, der in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist.

Um das Rhodanid durch Einwirkung von Rhodan auf Zink zu gewinnen, wurde eine etwa 1 n-Rhodanlösung in Schwefelkohlenstoff, mit etwa $^1/_5$ ihres Volumens absolutem Alkohol gemischt, mit gepulvertem Zink in recht großem Überschuß geschüttelt. Sofort setzte energische Reaktion ein, das Reaktionsgefäß wurde deshalb mit Eiswasser gekühlt. Die hellgelbe Lösung enthielt nach beendeter Reaktion kein freies Rhodan mehr, was auf die früher beschriebene Art — Schütteln mit Wasser und Prüfung auf Schwefelsäure oder Behandlung mit Eisenpulver — festgestellt wurde.

Daß diese aber erhebliche Mengen von *Zinkrhodanid* enthielt, ging daraus hervor, daß eine mit Wasser behandelte Probe mit Sodalösung reichlich Zinkcarbonat, mit Eisenchlorid eine intensive, rotbraune Färbung und mit Silbernitrat einen käsigen Niederschlag von Rhodansilber lieferte. Die Versuche, das Zinkrhodanid aus der

[1]) Pogg. Ann. 56, 74 (1842).

Digitized by Google

Lösung als reine Verbindung zu isolieren, mißlangen. Beim Abdestillieren des Lösungsmittels auf dem Wasserbade blieb als Rückstand eine krystallinische, gelbgefärbte, widerlich riechende Substanz übrig, die nicht vollständig in Wasser löslich war; ich habe mich darum mit den qualitativen Ergebnissen des Versuches begnügt.

Cadmium.

Cadmiumrhodanid, $Cd(SCN)_2$, wurde wie Zinkrhodanid zum erstenmal von Meitzendorff[1]) dargestellt. Es ist wie dieses weiß und krystallinisch, jedoch weniger löslich in Wasser und Alkohol.

Für die Darstellung des Rhodanids aus Cadmium und Rhodan wurde ebenso verfahren wie beim Zink; eine etwa 1 n-Rhodanlösung in Schwefelkohlenstoff, mit absolutem Alkohol verdünnt, wurde mit Cadmiumschnitzeln geschüttelt. Das Metall wurde merkbar von der Lösung geätzt. Nach etwa $^1/_2$stündigem Schütteln konnte das Eintreten von Ausfällung einer weißen Substanz beobachtet werden. Die Reaktion wurde durch mehrstündiges Schütteln in der Maschine zu Ende gebracht, die Abwesenheit von freiem Rhodan dann in der beim Zink erwähnten Weise ermittelt.

In der Lösung waren durch die gewöhnlichen Reagenzien beträchtliche Mengen von *Cadmiumrhodanid* nachzuweisen. Die weiße ausgefällte Substanz wurde mit dem Lösungsmittel gewaschen, ihre qualitative Untersuchung ergab, daß sie wenigstens zum Teil aus Cadmiumrhodanid bestand.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser wurde der Körper analysiert. Das Cadmium wurde als Sulfat bestimmt. Von den Elementen der Rhodangruppe wurde lediglich der Schwefel bestimmt. Die Oxydation des Schwefels zu Schwefelsäure wurde nach einer Methode vollführt, die ich seitdem fast ausschließlich bei

[1]) Pogg. Ann. **56**, 74 (1842).

Digitized by Google

der Schwefelbestimmung anorganischer Rhodanide gebraucht habe.

Die Substanz, in wäßriger Lösung oder in Wasser suspendiert, wird zunächst mit Brom behandelt, bis die Flüssigkeit davon gefärbt wird. Das Cyan des Rhodanradikals wird dabei als *Bromcyan* abgespalten und der Schwefel zum größten Teil, obgleich nicht quantitativ in *Schwefelsäure* übergeführt. Nun wird mit einer größeren Quantität konzentrierter oder besser rauchender Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, bis die Salpetersäure völlig beseitigt ist, danach mit Wasser verdünnt und mit Chlorbarium gefällt. Das Verfahren liefert befriedigende Resultate.

0,7204 g gaben 0,6451 $CdSO_4$.
0,3776 g „ 0,7288 $BaSO_4$.

	Ber. für $Cd(SCN_2)$	Gef.
Cd	49,13	48,27
S	28,02	26,50

Die Übereinstimmung der berechneten und gefundenen Werte ist ja keine vorzügliche, jedoch, wie mir scheint, genügend, um die Identität der Substanz mit Cadmiumrhodanid außer Zweifel zu stellen.

Die bei der Einwirkung des Rhodans auf Cadmium verbrauchte Metallquantität entspricht keineswegs der Rhodanmenge, sondern ist erheblich geringer. Es macht dies wahrscheinlich, daß außer Rhodanidbildung kompliziertere Reaktionen, woran der Alkohol teilnimmt, sich abspielen.

Quecksilber.

Eine Lösung von Rhodan in reinem Tetrachlorkohlenstoff, mit etwa 12 g Brom in 200 ccm Solvens hergestellt, wurde mit einem großen Überschuß von Quecksilber geschüttelt. Es trat dabei sofortige Einwirkung ein, es entstand ein grauweißer Niederschlag, und das Quecksilber zerfiel allmählich zum Teil in ein graues Pulver. Nach 6stündigem Umschütteln an der Maschine enthielt die Lösung kein freies Rhodan mehr.

Digitized by Google

Nachdem die Hauptmenge des überschüssigen Quecksilbers auf mechanischem Wege entfernt worden war, wurde das gräuliche Reaktionsprodukt, welches, wie schon vorher (S. 224) gezeigt, von *Merkurirhodanid* völlig frei war, zwecks Beseitigung der letzten Quecksilberreste auf dem Wasserbade mit stark verdünnter Salpetersäure digeriert, wobei die Farbe allmählich in gelblich Weiß überging. Nach dem Waschen mit heißem Wasser und Trocknen bei etwa 70° wurde die Substanz analysiert.

Die Schwefelbestimmung geschah wie beim Cadmium angegeben, das Quecksilber wurde wie folgt bestimmt:

Die Substanz wurde in Bromwasser gelöst, der Überschuß an Brom mit schwefliger Säure und diese ihrerseits durch mehrstündiges Saugen eines Luftstroms durch die Flüssigkeit entfernt. Aus der so erhaltenen Lösung wurde das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und als Sulfid gewogen.

I. 0,5867 g gaben 0,5295 HgS.
0,9393 g „ 0,8307 $BaSO_4$.
II. 1.0589 g „ 0,9436 $BaSO_4$.

	Ber. für $Hg_2(SCN)_2$	Gef. I	Gef. II
Hg	77,50	77,77	—
S	12,42	12,19	12,24

Die Analysen charakterisieren also die gelbweiße Substanz als *Quecksilberrhodanür* $Hg_2(SCN)_2$; womit auch ihre Reaktionen völlig übereinstimmen.

Die Einwirkung von freiem Rhodan auf Quecksilber führt auch in *Äther* und *Schwefelkohlenstoff* lediglich zu Rhodanür, d. h. es wird allgemein durch Einwirkung von Rhodan auf Quecksilber in Überschuß *ausschließlich Quecksilberrhodanür gebildet.*

Aluminium.

Eine mit 16 g Brom in 200 ccm absolutem Äther bereitete Rhodanlösung wurde mit Aluminiumspänen geschüttelt. Das erste Anzeichen einer Einwirkung des Rhodans auf das Metall war eine allmählich eintretende

Digitized by Google

Rotfärbung des Äthers, wahrscheinlich von kleinen Mengen von Eisen im Aluminium herrührend. Bald setzte auch das Abscheiden eines graubraunen, krystallinischen Körpers ein.

Nach etwa 12 Stunden wurde das Schütteln abgebrochen, eine beträchtliche Quantität von Substanz war ausgeschieden und in der Lösung konnte freies Rhodan nicht weiter nachgewiesen werden. Die Hauptmenge des Äthers wurde nun bei gelinder Wasserbadhitze abdestilliert; als einige Kubikzentimeter Flüssigkeit übrig waren, trat Krystallisation einer weißen Substanz ein. Mit dem Ätherdestillat wurden neue Mengen Substanz aus dem Rohprodukt extrahiert und dieses Verfahren wiederholt, bis von dem letzteren nur eine kleine Quantität eines graubraunen amorphen Körpers übrig blieb. Die ausgeschiedenen Krystalle wurden durch Dekantieren mit kleinen Mengen absoluten Äthers gereinigt, bis die Lösung farblos wurde, alsdann der Äther abgesogen und die Substanz im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

Der so gewonnene, in Tafeln krystallisierende Körper hatte den stechenden Geruch des Rhodanwasserstoffs. Er war äußerst hygroskopisch, wurde an der Luft sofort klebrig und zerfloß dann zu einem völlig klaren, farblosen Sirup, der sich in Wasser vollständig auflöste. In der Lösung waren Aluminium- und Rhodanionen nachzuweisen. Die Auflösung des Körpers in ganz wenig Wasser geschah unter beträchtlicher Erhitzung, ferner entwich dabei Äther, weshalb der Körper offenbar eine *Ätherverbindung des Aluminiumrhodanids* darstellte.

Versuche, den Äther durch Erhitzen zu vertreiben, um dadurch zum einfachen Rhodanid zu gelangen, hatten keinen Erfolg, weil dabei eine durchgreifende Zersetzung eintrat.

Bei der Analyse der Substanz wurden lediglich Aluminium und Schwefel bestimmt, letzterer durch Oxydation mit Brom und Salpetersäure.

Digitized by Google

0,4118 g gaben 0,0598 Al_2O_3.
0,3764 g „ 0,7505 $BaSO_4$.

Ber. für $Al(SCN)_3 . 2(C_2H_5)_2O$		Gef.
Al	7,74	7,70
S	27,49	27,37

Der weiße krystallisierte Körper stellt sich somit *als eine Verbindung von* $Al(SCN)_3$ *mit 2 Molekülen Äther dar.*

Die Verbindung ist außer in Äther auch in *Alkohol, Schwefelkohlenstoff* und anderen organischen Flüssigkeiten löslich.

Das Aluminiumrhodanid ist vorher nicht in krystallisierter Form erhalten worden.

Versuche zu seiner Herstellung wurden von Meitzendorff angestellt[1]), der eine wäßrige Lösung des Rhodanids durch Absättigung von Rhodanwasserstoff mit Aluminiumhydroxyd gewann. Beim Einengen dieser Lösung auf dem Wasserbade wurde eine gummiartige Masse erhalten, die nicht analysiert wurde, die aber von Meitzendorff als die gesuchte Verbindung aufgefaßt wurde. Meines Erachtens konnte aber dies schwerlich der Fall sein, da eine wäßrige Lösung des Rhodanids kaum das Eintrocknen bei Wasserbadhitze ertragen kann, ohne weitgehender Zersetzung durch Hydrolyse anheimzufallen.

Zinn.

Von den einfachen Rhodanverbindungen des Zinns ist bisher nur das *Stannorhodanid* $Sn(SCN)_2$ in krystallisiertem Zustande bekannt. Versuche zur Herstellung des *Stannirhodanids* $Sn(SCN)_4$ fehlen zwar nicht. Clasen[2]) versuchte frisch ausgefälltes $Sn(OH)_4$ in Rhodanwasserstoff zu lösen, es konnte aber keine Einwirkung der Säure auf das Zinnhydrat beobachtet werden. H. Aron[3]) hat später eine Wasserlösung von Rhodanwasserstoff mehrere Stunden lang mit Zinnhydrat geschüttelt. Dieses

[1]) Pogg. Ann. **56**, 72 (1842).
[2]) Journ. prakt. Chem. **96**, 349 (1865).
[3]) Dissertation. Berlin 1903.

Digitized by Google

ging dabei in der Tat zum Teil in Lösung und beim Einengen wurde als Rückstand ein gelbes, zersetzliches Öl erhalten.

Ferner versuchte er, das Stannirhodanid in *organischen* Solvenzien herzustellen. Durch Umsetzung von Zinnchlorid mit Bleirhodanid in absolutem Äther und nachheriges Abdampfen des Äthers konnte ein gelbes Öl gewonnen werden, in welchem das Molekülverhältnis von Zinn zu Rhodan $^1/_4$ betrug, und welches deshalb zweifelsohne $Sn(SCN)_4$ enthielt. Es gelang indessen nicht, daraus ein krystallisiertes Produkt zu gewinnen.

1. Lösungsmittel Äther.

Beim ersten meiner Versuche zur Herstellung des Zinnrhodanids wurde eine absolut ätherische Rhodanlösung, aus 16 g Brom in 200 ccm Äther bereitet, mit gefälltem Zinn in ziemlich großem Überschuß geschüttelt. Nach kurzer Zeit setzte unter beträchtlicher Wärmeentwicklung die Reaktion ein, weshalb das Gefäß mit Eiswasser gekühlt wurde. Bald fing ein schweres, gelbes Öl an, sich aus der Lösung abzuscheiden, das Zinn zu großen Klumpen zusammenbackend.

Durch energisches Umschütteln mit neuen Zinnmengen wurde jedoch bewirkt, daß das ölige Produkt in Lösung ging. Das Umschütteln wurde noch einige Zeit in der Maschine fortgesetzt, wonach eine qualitative Untersuchung der Lösung ergab, daß diese reichlich eine *Stannirhodanverbindung* enthielt und ferner, daß alles Rhodan verzehrt worden war.

Zwecks Isolierung des Rhodanids wurde die hellgelbe Lösung bei Zimmerwärme im Vakuum eingedampft; als Rückstand wurden einige Kubikzentimeter eines dickflüssigen, gelben Öls erhalten. Alle Versuche, dieses Öl in Krystalle umzuwandeln, mißlangen; selbst beim Abkühlen in einer Kältemischung konnte keine Spur von Krystallen entdeckt werden. Das Öl war in Alkohol und Äther sehr leicht löslich, bei Behandeln mit Wasser

Digitized by Google

trat Zersetzung unter Abscheidung eines gelbweißen Niederschlages ein.

In *Schwefelkohlenstoff* war das Rhodan ohne Einwirkung auf Zinn, wahrscheinlich wegen der Unlöslichkeit des Stannirhodanids in diesem Lösungsmittel. Die große Löslichkeit des Rhodanids in Äther legte nahe, durch einen Zusatz von Äther zum Schwefelkohlenstoff vielleicht die Löslichkeit in angemessene Grenzen zu bringen.

2. *Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff und Äther.*

Eine Rhodanlösung in Schwefelkohlenstoff, aus 16 g Brom in 200 ccm Solvens bereitet und mit etwa 30 g absolutem Äther verdünnt, wurde mit gefälltem Zinn (11,8 g oder dem doppelten der berechneten Menge) geschüttelt. Es fand dabei eine sichtbare Einwirkung auf das Metall statt, jedoch ohne erhebliche Wärmeentwicklung oder Abscheidung eines öligen Produkts. Das Schütteln dauerte einige Stunden: die Lösung enthielt nachher kein freies Rhodan, dagegen große Mengen einer Stannirhodanverbindung. Von den anfänglichen 11,8 g Zinn waren jetzt 6,4 g übrig, so daß statt der berechneten 5,9 bei der Reaktion 5,4 g verzehrt worden waren.

Die hellgelbe Lösung wurde bei Zimmerwärme im Vakuum eingeengt, wobei bald gelbe, anscheinend prismatische Krystalle anschossen. Es wurde etwa auf die Hälfte des anfänglichen Volumens eingedampft, wobei mehrere Gramm krystallisierter Substanz ausfielen. Beim Absaugen der Krystalle wurde Feuchtigkeit vorsichtig ferngehalten.

Um den anhaftenden Schwefelkohlenstoff zu beseitigen, wurde alsdann während einer Viertelstunde ein trockner Luftstrom über die Krystallmasse gesogen.

Der erhaltene Körper war *gelb gefärbt*, die Färbung war indessen nicht homogen und stammte daher aller Wahrscheinlichkeit nach von Beimischungen her. Die Substanz rauchte schwach an der Luft und roch stechend

Digitized by Google

nach Rhodanwasserstoff. Der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt, wurde sie sofort klebrig und zerfloß dann ziemlich rasch in einen gelben, völlig klaren Sirup. Dieser trocknete beim Liegen an der Luft allmählich zu einem gelben Harz ein; wurde er mit Wasser übergossen, so trat Zersetzung ein. In einem Glasrohr eingeschmolzen, ist die Substanz monatelang haltbar, im Vakuum verliert sie aber allmählich ihr krystallinisches Aussehen und nimmt gleichzeitig eine immer dunklere, zuletzt hellbraune Farbe an. Es kann dies nicht anders gedeutet werden, als daß im Vakuum etwas von der Substanz entweicht.

Beim Öffnen der Vakuumglocke, worin eine größere Menge des krystallisierten Körpers einige Zeit aufbewahrt wurde, konnte in der Tat der Geruch nach *Äther* verspürt werden, weshalb in der krystallisierten Substanz offenbar ein *Ätheradditionsprodukt* vorlag. Demgemäß nimmt der braune Körper, in den sich dieses im Vakuum verwandelt, bei der Einwirkung von Äther diesen mit großer Begierde unter beträchtlicher Wärmeentwicklung auf.

Die Analyse des gelben krystallisierten Körpers wurde selbstverständlich an einem frisch dargestellten Präparat ausgeführt. Das Zinn wurde nach Oxydation mit Brom und Salpetersäure nach dem Verfahren von Löwenthal in Zinnhydrat übergeführt und als Oxyd gewogen. Für die Schwefelbestimmung wurde zunächst wie gewöhnlich mit Brom und Salpetersäure oxydiert, alsdann auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden der Salpetersäure eingedampft. Der Rückstand wurde, in Wasser suspendiert, durch mehrstündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zinnsulfid übergeführt, und aus dem Filtrat, nach Vertreiben des Schwefelwasserstoffs mit Kohlensäure, die Schwefelsäure bestimmt.

0,8399 g gaben 0,2513 SnO_2.
0,4743 g „ 0,8859 $BaSO_4$.

Ber. für $Sn(SCN)_4.2(C_2H_5)_2O$		Gef.
Sn	23,80	23,58
S	25,65	25,64

Digitized by Google

Die Substanz stellte also *eine Verbindung von* $Sn(SCN)_4$ *mit 2 Molekülen Äther* dar. Die Zahl der addierten Äthermoleküle ist somit dieselbe wie im Ätherat des *Aluminiumrhodanids*. Während aber im letzteren der Äther verhältnismäßig fest gebunden ist (das Ätherat kann über konz. Schwefelsäure im Vakuum mehrere Tage ohne Zersetzung aufbewahrt werden), sind die Äthermoleküle der Stanniverbindung augenscheinlich sehr locker gebunden.

Es erklärt dies das Verhalten des Stannirhodanids zu Schwefelkohlenstoff und anderen organischen Solvenzien. Versucht man nämlich, das Ätherat in diesen Flüssigkeiten in Lösung zu bringen, so erleidet die Substanz schon bei Zimmerwärme Zersetzung, indem gelbe, scheinbar amorphe Körper sich abscheiden. Allein, fügt man dem Lösungsmittel ein wenig Äther hinzu, so tritt glatte Auflösung ein.

Wie später berichtet werden soll, ist es mir gelungen, das Ätherat des Zinnrhodanids nach einem anderen Verfahren, und zwar als farblose Verbindung, herzustellen.

Arsen.

1. Lösungsmittel Äther.

Etwa 5 g im Kohlensäurestrom sublimiertes Arsen wurden mit einer Lösung von Rhodan in absolutem Äther geschüttelt. Die angewandte Rhodanmenge entsprach der Formel des *Arsentrirhodanids*. Das Metall wurde augenscheinlich recht träge von der Rhodanlösung angegriffen, weshalb das Umschütteln mehrere Tage hindurch, oder bis der Arsenrückstand sich nicht weiter verminderte, fortgesetzt wurde. Das Gewicht des Rückstandes betrug etwa 2 g.

Während der Reaktion war eine kleine Menge eines gelben amorphen Körpers ausgefallen. In der ätherischen Lösung konnte freies Rhodan weder durch Schütteln mit Eisenpulver, noch mittels der Schwefelsäurereaktion

Digitized by Google

nachgewiesen werden, dagegen waren erhebliche Quantitäten einer Arsenrhodanverbindung zugegen.

Bei einem Versuch, die Lösung ohne Innehalten besonderer Vorsichtsmaßregeln zu filtrieren, wurde diese getrübt, wahrscheinlich durch hydrolytische Wirkung der Luftfeuchtigkeit.

Die Trübung konnte jedoch vermieden werden, wenn die Filtrierung in einer trocknen Kohlensäureatmosphäre vorgenommen wurde.

Die Lösung rauchte schwach an der Luft und roch stechend, etwa wie Rhodanwasserstoff. Sie wurde zwecks Isolierung des Arsenrhodanids im Vakuum bei Zimmerwärme eingeengt. Dabei wurden aber keine Krystalle erhalten, sondern die Lösung verhielt sich ebenso wie diejenige des *Stannirhodanids*, sie ging allmählich in ein gelbes Öl über. Beim Aufbewahren über Nacht im Exsiccator wurde dieses getrübt und trocknete dann rasch zu einem gelben Harz ein.

2. *Lösungsmittel Schwefelkohlenstoff.*

Eine Lösung von Rhodan in gereinigtem Schwefelkohlenstoff, aus etwa 16 g Brom in 200 ccm Solvens bereitet, wurde mit einem großen Überschusse, etwa 50 g, von gepulvertem Arsen während 12 Stunden geschüttelt. Die nachherige Prüfung der Lösung auf freies Rhodan lieferte ein negatives Resultat, dagegen waren erhebliche Quantitäten eines *Arsenrhodanids* vorhanden. Die schwach gelbe Lösung wurde in Kohlensäureatmosphäre filtriert und dann im Vakuum eingeengt.

Es trat dabei Krystallisation ein, die anfänglich ausgeschiedenen Krystalle waren ganz farblos. Das Konzentrieren der Lösung wurde so weit getrieben, daß die sich abscheidenden Krystalle einen schwach gelblichen Farbenton zeigten. Die Mutterlauge wurde nun abgesogen, und über die Krystalle auf dem Filter so lange ein trockner Luftstrom gesogen, bis der Geruch nach Schwefelkohlenstoff verschwunden war. Ich benutzte

Digitized by Google

dafür zwei gleichgroße Trichter mit plangeschliffenen Rändern, der untere enthielt die Siebscheibe, der obere war mittels eines Gummischlauchs an zwei Waschflaschen mit konz. Schwefelsäure geschaltet.

Die anfänglich stark glänzende, weiße Krystallmasse verlor während der Verdrängung des Schwefelkohlenstoffs ihren Glanz: nach beendeter Operation wurde sie in ein Wägeglas mit gut eingeschliffenem Stöpsel übergeführt und im Exsiccator aufbewahrt.

Zur Analyse wurde die Substanz in Natronlauge gelöst, mit Brom im Überschuß oxydiert, die alkalische Lösung dann mit größter Vorsicht mit einem großen Überschuß von konz. Salpetersäure vermischt und bis zur Trockenheit auf dem Wasserbade eingedampft. In dem Rückstand wurde dann, nachdem die Salpetersäure durch wiederholtes Eindampfen mit Chlorwasserstoff beseitigt worden war, die Schwefelsäure bestimmt. Im Filtrate vom Bariumsulfat wurde, nachdem das Barium mit Schwefelsäure entfernt worden war, die Arsensäure mit Magnesiamixtur gefällt und als Pyroarsenat gewogen. Die beiden Analysen beziehen sich auf Präparate verschiedener Darstellung.

I. 0,3769 g gaben 1,0050 $BaSO_4$ und 0,2463 $Mg_2As_2O_7$.
II. 0,4482 g „ 1,1971 „ „ 0,2888 „

	Ber. für $As(SCN)_3$	Gef. I	Gef. II
S	38,58	36,61	36,67
As	30,08	31,55	31,11

Die Übereinstimmung der gefundenen und für $As(SCN)_3$ berechneten Prozentzahlen ist nicht besonders befriedigend, da aber aus der qualitativen Untersuchung der Substanz hervorging, daß diese ein *Arsenrhodanid* enthielt, kann ohne Bedenken geschlossen werden, daß die Substanz ihrer Hauptmenge nach aus $As(SCN)_3$ bestand. *Das freie Rhodan liefert also mit metallischem Arsen Arsentrirhodanid.*

Die Beimischungen sind wahrscheinlich Arsentrioxyd

Digitized by Google

oder ein Oxyrhodanid, durch Einwirkung der Feuchtigkeit gebildet.

Daß die Substanz nicht ganz rein war, ging u. a. daraus hervor, daß sie beim Auflösen in Schwefelkohlenstoff einen kleinen Rückstand von weißer bis gelbweißer Farbe zurückließ.

Bei Aufbewahren nimmt das Arsenrhodanid auch in ganz trockner Atmosphäre rasch eine gelbe Farbe an und wird zuletzt gelbbraun. Zugleich verliert es seine krystallinische Struktur und scheint demnach eine durchgreifende Veränderung zu erleiden.

Ein Arsentrirhodanid ist früher von Miquel[1]) beschrieben worden, der es aus *Arsentrichlorid* und *Bleirhodanid* darstellte. Das in schlechter Ausbeute erhaltene Rohprodukt wurde durch Sublimieren gereinigt, es wurde aber dabei zum größten Teil zersetzt. Die als salmiakähnliche Krystalle erhaltene Substanz ergab einen As-Gehalt von 31,28 Proz. Eigentümlich erscheint die Angabe Miquels, daß $As(SCN)_3$ in Benzol, Äther und anderen organischen Flüssigkeiten unlöslich sei.

Antimon.

Eine größere Menge pulverisierten Antimons wurde mit einer absolut ätherischen Rhodanlösung, etwa 1n., unter stetigem Umschütteln digeriert. Nach etwa 12 Stunden konnte in der schwach gelben Lösung freies Rhodan nicht mehr nachgewiesen werden; von einem *Antimonrhodanid* waren aber erhebliche Quantitäten vorhanden. Der Isolierung traten jedoch gewisse Schwierigkeiten entgegen, da die Lösung sich gegen Feuchtigkeit als äußerst empfindlich erwies: beim Filtrieren in Kohlensäureatmosphäre konnte das Ausfallen eines weißen Körpers nicht vermieden werden.

Das *Antimonrhodanid* scheint demnach noch hygroskopischer zu sein als *Arsenrhodanid*, und da letzteres nur

[1]) Ann. chim. phys. [5] **11**, 351 (1877).

Digitized by Google

in stark verunreinigtem Zustande erhalten wurde, wurde auf weitere Versuche zur Isolierung des reinen Antimonrhodanids verzichtet.

Ein Antimonrhodanid ist meines Wissens bisher nicht dargestellt worden.

Eisen.

Im vorstehenden ist mehrmals die rote Färbung, die ätherische oder mit Äther gemischte Rhodanlösungen mit metallischem Eisen ergeben, als Reagens auf freies Rhodan benutzt worden. Da die rote Farbe ihrem Tone nach mit derjenigen ätherischer *Eisenrhodanidlösungen* übereinstimmte, wurde ohne weiteres angenommen, daß sie von diesem Rhodanid stammte.

Es war jedoch von Interesse, das einfache Eisenrhodanid ($Fe(SCN)_3$, das bisher nicht in wasserfreiem Zustande hergestellt zu sein scheint, aus seinen Lösungen abzuscheiden.

Bei den Versuchen in größerem Maßstabe wurde als Lösungsmittel absoluter Äther gebraucht, da ja Anlaß zur Annahme war, das Rhodanid sei in diesem beträchtlich löslich. Das Eisen kam als *Ferrum reductum*, nicht pyrophorisch, zur Verwendung. Da bei vorläufigen Versuchen sich herausgestellt hatte, daß überschüssiges Ferrum reductum mit Rhodan hauptsächlich *Eisenrhodanür* $Fe(SCN)_2$ gibt, wurde bei den eigentlichen Versuchen das Metall in weniger als der berechneten Menge verwendet.

In einer größeren Stöpselflasche wurde eine aus 32 g Brom in etwas mehr als 300 ccm absolutem Äther dargestellte Rhodanlösung mit 4,6 g Ferrum reductum geschüttelt. Die theoretische Eisenmenge betrug 7,4 g. Die Rhodanlösung färbte sich beim Umschütteln mit dem Eisenpulver sofort *violettrot*, wurde rasch undurchsichtig und nahm dann allmählich den rein violetten Farbenton einer Permanganatlösung an.

Weil das Rhodan in Überschuß vorhanden war,

Digitized by Google

konnte die Beendigung der Reaktion nicht aus dem Verschwinden des freien Rhodans aus der Lösung ersehen werden, weshalb ich das Schütteln etwa drei Tage fortsetzte. Beim Filtrieren der Lösung zeigte sich, daß eine große Menge einer dunkelvioletten, krystallinischen Substanz ausgefallen war und sich zum Teil am Boden des Gefäßes sehr hartnäckig festgesetzt hatte. Die Krystallmasse wurde auf das Saugfilter gebracht, rasch mit ein wenig absolutem Äther gewaschen, der Äther mit einem trocknen Luftstrom vertrieben und die Substanz dann in ein gewogenes Wägeglas gebracht. Ihr Gewicht betrug etwa 12 g.

Der so gewonnene Körper bildete ein krystallinisches dunkelviolettes Pulver, in dem einzelne glänzende Schuppen unterschieden werden konnten. Der Geruch war derselbe stechende, an Rhodanwasserstoff erinnernde, den ich an den Rhodaniden des Aluminiums, des Zinns und des Arsens wahrgenommen hatte. Wie letztere, erwies sich die Substanz als stark hygroskopisch; beim Stehenlassen an der Luft wurde die Masse bald klebrig und zerfloß dann allmählich zu einem dunkelbraunroten Sirup. In Wasser sowie in Alkohol löste sich die Substanz mit der für Eisenrhodanid eigentümlichen Farbe, doch blieb in beiden Solvenzien eine geringe Menge eines schweren, rotbraunen Pulvers zurück.

Die qualitative Analyse der wäßrigen Lösung ergab, daß der violette Körper eine *Ferrirhodanverbindung* enthielt, daneben konnte nachgewiesen werden, daß dieser kein *Ferrosalz* beigemischt war.

Bei der quantitativen Analyse wurden der Eisen-, Schwefel- und Kohlenstoffgehalt ermittelt, ersterer nach Oxydation mit Brom und Salpetersäure in der gewöhnlichen Weise, letzterer durch Verbrennung nach Liebig.

Die beiden Analysen beziehen sich auf Präparate verschiedener Darstellung.

I. 0,5319 g gaben 0,1890 Fe_2O_3 und 1,4592 $BaSO_4$.
0,1994 g „ 0,1084 CO_2 und 0,0143 H_2O.

Digitized by Google

II. 0,2984 g „ 0,1017 Fe_2O_3 und 0,8556 $BaSO_4$.
0,2071 g „ 0,1144 CO_2 und 0,0146 H_2O.

	Ber. für $Fe(SCN)_3$	Gef. I	II
Fe	24,28	24,80	23,84
S	41,78	37,66	39,37
C	15,64	14,83	15,07
H	—	0,80	0,79

Der Ausfall der Analyse ist nicht besonders günstig, namentlich ist die Differenz der Schwefelwerte erheblich. Da aber die Substanz sich den Reagenzien gegenüber wie eine Ferrirhodanverbindung verhielt, muß aus den Analysen gefolgert werden, daß sie ihrer Hauptmenge nach aus $Fe(SCN)_3$ bestand.

In der Hoffnung, aus der ätherischen Mutterlauge reines krystallisiertes $Fe(SCN)_3$ zu gewinnen, wurde diese bei Zimmerwärme im Vakuum eingeengt. Es krystallisierte jedoch nichts aus, sondern die Flüssigkeit ging allmählich in einen schwarzvioletten Kuchen über. In Alkohol erwies sich das Rhodanid als gar zu leichtlöslich, in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff hingegen als praktisch unlöslich. Es wurde deshalb auf weitere Versuche, das rohe Eisenrhodanid zu reinigen, verzichtet.

Mangan.

Das Verhalten der Rhodanlösungen gegenüber Mangan bietet nichts von besonderem Interesse. Das pulverisierte Metall löst sich ziemlich glatt auf, wenn es mit einer alkoholhaltigen Rhodanlösung behandelt wird. Die sich ergebende Lösung enthält ihrem chemischen Verhalten nach ein *Manganorhodanid*, das beim Einengen der Lösung auf dem Wasserbade als schwach braungefärbter Sirup zurückbleibt.

Die ungemein große Löslichkeit des Manganorhodanids in Wasser und Alkohol erschwert die Reinigung des Rohprodukts durch Krystallisation.

Digitized by Google

Nickel.

Eine Lösung von Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff, mit absolutem Alkohol versetzt, wurde mit gepulvertem Nickel geschüttelt. Die Flüssigkeit färbte sich allmählich *tief grün.* Nach beendeter Einwirkung wurde das Solvens abdestilliert und dabei als Rückstand eine schokoladefarbige Masse von eben derselben Farbe wie wasserfreies $Ni(SCN)_2$ erhalten. In Wasser war diese zum Teil und mit grüner Farbe löslich, in der Lösung konnten *Nickel-* und *Rhodanionen* nachgewiesen werden.

Kobalt.

Eine Lösung von Rhodan in Schwefelkohlenstoff, aus 16 g Brom bereitet und mit etwa $^1/_5$ ihres Volumens an absolutem Alkohol verdünnt, wurde mit reduziertem Kobalt in beträchtlichem Überschuß geschüttelt. Die Lösung färbte sich dabei sofort blau. Der Vorgang war von beträchtlicher Wärmeentwicklung begleitet, weshalb das Gefäß anfänglich mit Eiswasser gekühlt wurde.

Die sich ergebende Lösung war *tief blau* und zeigte nicht die Reaktionen des freien Rhodans. Aus der filtrierten Lösung konnten durch Abdestillieren des Lösungsmittels etwa 15 g einer dunkelblauen, krystallinischen Substanz isoliert werden. In Wasser war sie mit rosenroter Farbe und ohne nennenswerten Rückstand löslich, die Lösung enthielt *Kobaltorhodanid.*

Bei vorsichtigem Erhitzen des blauen Körpers verwandelte sich dieser in eine Substanz von eben derselben gelbbraunen Farbe wie wasserfreies Kobaltrhodanür $Co(SCN)_2$, woraus erhellte, daß der blaue Körper eine Alkoholverbindung von diesem letzteren darstellte. In der Tat nahm das gelbe Produkt, Alkoholdämpfen ausgesetzt, allmählich die blaue Farbe wieder an.

Silber.

Etwa 20 g feinverteiltes Silber, aus Chlorsilber durch Reduktion mit Ammoniumsulfit hergestellt, wurden mehrere

Digitized by Google

Stunden mit einer aus 8 g Brom in etwa 100 ccm Äther bereiteten Rhodanlösung geschüttelt. Nach Verlauf von 8 Stunden wurde die Lösung, die erhebliche Mengen freien Rhodans enthielt, abgegossen und die Silbermasse mehrmals mit Äther gewaschen und getrocknet. Danach wurde mit verdünntem Ammoniak digeriert. Als die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure angesäuert wurde, entstand ein grauweißer Niederschlag, welcher abfiltriert, gewaschen und getrocknet wurde. Sein Gewicht betrug etwa 2 dg. Eine qualitative Untersuchung ergab, daß der Körper aus *Silberrhodanid* bestand.

Es wird also, wenn eine ätherische Rhodanlösung auf feinverteiltes Silber einwirkt, *Silberrhodanid* in geringer Menge gebildet. Wie die ätherische Lösung verhalten sich in dieser Hinsicht auch andere Rhodanlösungen.

Gold.

1. Eine absolut ätherische Rhodanlösung, aus 2,5 g Brom in 50 ccm Äther hergestellt, wurde mit 1,4 g aus Goldchlorid durch Reduktion mit Ferrosulfat gewonnenem Gold geschüttelt. Die Rhodanquantität entsprach etwas mehr als der für $Au(SCN)_3$ berechneten. Die anfänglich schwach gelbe Rhodanlösung färbte sich beim Schütteln fast momentan *braungelb* und wurde dann rasch leuchtend *rotbraun*. Von nun ab konnte während zwanzigstündigen Schüttelns keine Veränderung weder im Aussehen des Goldpulvers, noch in der Färbung der Lösung wahrgenommen werden, weshalb es schien, als ob ein Gleichgewicht eingetreten wäre.

Zwecks Entscheidung darüber, ob etwas Gold in Lösung gegangen sei, wurde eine kleine Quantität der Lösung mit wäßrigem Zinnchlorür behandelt. Bei Zimmerwärme wurde dabei kein Gold ausgeschieden, sondern die Lösung lediglich entfärbt, allein beim Erhitzen färbte sich die wäßrige Schicht zunächst weinrot, wonach das Ausfallen von dunkelviolettem, kolloidalem Gold einsetzte. Die Ätherlösung enthielt also kleine Goldmengen. Die

Digitized by Google

Isolierung der erzeugten Goldverbindung hielt ich für ganz aussichtslos, da deren Quantität augenscheinlich recht gering und in der Lösung die weitaus größte Menge des freien Rhodans noch vorhanden war.

2. *Gold und flüssiges Rhodan.* Da sich bei dem eben beschriebenen Versuch wahrscheinlich ein Gleichgewicht eingestellt hatte, war es von großem Interesse zu entscheiden, ob durch verflüssigtes Rhodan, also Rhodan im höchstkonzentrierten Zustande, eine weitergehende Einwirkung auf das Gold erreicht werden konnte.

Zu einigen Dezigrammen geschmolzenen Rhodans wurde etwa 1 g reduziertes Gold gesetzt. Das Goldpulver erteilte sogleich der Rhodanschmelze eine tief rotbraune Färbung. Bei einer Temperatur von etwa 0° blieb die Mischung während einiger Tage flüssig und ging alsdann in eine teigige, rotbraune Masse über. Diese stellte, im Vakuum getrocknet und zerrieben, ein braunes Pulver dar, das beim Digerieren mit gewöhnlichem Äther sich zum Teil mit leuchtend braunroter Farbe auflöste.

Die farbige Substanz konnte aus der ätherischen Lösung in wäßrige übergeführt werden, wenn jene auf Wasser geschichtet und der Äther durch Aufblasen eines kräftigen Luftstromes vertrieben wurde. Die Wasserlösung zeigte etwa dieselbe Farbe wie die ätherische, beide blaßten beim Stehen schnell ab.

Die wäßrige Lösung wurde durch Erhitzen in wenigen Augenblicken entfärbt; sofortiges Entfärben bewirkte wäßrige Zinnchlorürlösung; wurde aber mit einem Überschusse davon erhitzt, so schied sich ein schwarzvioletter Niederschlag von Gold aus. Der rote Körper erwies sich somit als eine Goldverbindung.

Wenn die durch Erhitzen entfärbte wäßrige Lösung mit Silbernitrat versetzt wurde, entstand ein ziemlich reichlicher, weißer Niederschlag, durch dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff erhebliche Mengen von Rhodanwasserstoff erhalten wurden.

Der in der Ätherlösung existierende rote Körper war

Digitized by Google

somit als eine Goldrhodanverbindung charakterisiert, woraus hervorgeht, daß freies Rhodan Gold in feinverteiltem Zustande unter Bildung eines Goldrhodanids angreift. Des kleinen Maßstabes halber, in dem der Versuch angestellt wurde, mußte auf das Isolieren des Rhodanids verzichtet werden.

Da die Verbindung von kalter Zinnchlorürlösung augenscheinlich reduziert wird, ohne metallisches Gold zu liefern, stellt sie sich als ein *Aurirhodanid* dar, wofür auch ihre Löslichkeit in Äther spricht.

Der Rückstand nach dem Extrahieren mit Äther stellte getrocknet etwa 0,4 g eines graugrünen Pulvers dar. Um zu entscheiden, ob in diesem eine Rhodangoldverbindung steckte, wurde etwa die Hälfte davon mit Schwefelwasserstoff in Wasser behandelt. Das grüne Produkt verwandelte sich dabei rasch in ein braunschwarzes, das nach dem Trocknen beim Schmelzen mit Soda und Salpeter metallisches Gold und Sulfat lieferte. Im Filtrat der Schwefelwasserstoffällung waren erhebliche Quantitäten von Rhodanwasserstoff nachzuweisen.

Ein zweiter Teil des grünen Körpers wurde mit einer wäßrigen Rhodankaliumlösung digeriert. Es trat dabei teilweise Auflösung ein, der Rückstand war braun gefärbt. Die erhaltene, fast farblose Lösung schied beim Einleiten von Schwefelwasserstoff ein Goldsulfid als dunkelbraunen Niederschlag aus.

Die letzten Versuche sind derart zu deuten, daß die grüne Substanz, die beim Behandeln des braunen Einwirkungsprodukts von Rhodan auf Gold mit Äther ungelöst zurückbleibt, auch ein Goldrhodanid enthält und zwar *Aurorhodanid*, da dieses in Äther unlöslich sein soll und mit Rhodankalium tatsächlich ein in Wasser lösliches Komplexsalz bildet.[1])

[1]) Cleve, Journ. prakt. Chem. **94**, 14 (1865). Über komplexe Goldrhodanide vgl. auch die S. 221 zitierte Arbeit von Bjerrum und Kirschner.

Digitized by Google

II. Rhodan und metallorganische Verbindungen.

Die nachstehend beschriebenen Untersuchungen haben den Zweck gehabt, über die *Konstitution* des freien Rhodans Aufschluß zu geben. Es versteht sich von selbst, daß es vor der Inangriffnahme dieser Aufgabe angemessen gewesen wäre, die Molekulargröße des freien Rhodans zu ermitteln; aus Gründen, die später erörtert werden, ist jedoch vorläufig darauf verzichtet worden.

Zunächst erschien es wichtig zu entscheiden, von welchem der drei Atome des Rhodanradikals, dessen *elektronegative Affinitätswirkungen* ausgehen. Da es offenbar dieses Atom ist, das beim Vereinigen des Rhodans mit Elementen oder Verbindungen direkt mit diesen verknüpft wird, mußte die Aufgabe dadurch gelöst werden können, daß man mittels des freien Rhodans Rhodanverbindungen von bekannter Struktur herstellte.

Derartige Rhodanide sind die *Alkyl-* und *Arylthiocyanide* nebst ihren Isomeren, den *Senfölen*, deren Identifizierung keine Schwierigkeiten bereitet. Nachdem Versuche, die Vereinigung des Rhodans mit Kohlenwasserstoffresten durch dessen Einwirkung auf *Alkyl-* und *Arylmagnesiumverbindungen* zu bewirken, keine wohldefinierte Produkte geliefert hatten, wurden Versuche mit *Quecksilberphenyl* und *Zinkäthyl* vorgenommen.

Quecksilberphenyl.

Zu einer absolut ätherischen Rhodanlösung wurden allmählich 22 g Quecksilberphenyl gesetzt. Die Rhodanquantität entsprach dem Verhältnis $(C_6H_5)_2Hg : 2SCN$. Die Quecksilberphenylkrystalle lösten sich in der ätherischen Flüssigkeit auf und letztere nahm sofort den charakteristischen Geruch des Phenylthiocyanids an. Nach kurzer Zeit fiel ein goldgelber, krystallinischer Körper aus, dessen Menge sich während etwa zweistündigen Umschüttelns der Menge beträchtlich vermehrte.

Nach 20stündigem Stehen wurde die Krystallmasse abfiltriert, mit etwas Äther gewaschen und getrocknet.

Digitized by Google

Ausbeute etwa 13 g. Die Ätherlösung wurde mit metallischem Quecksilber geschüttelt, um ein wenig überschüssiges Rhodan als Quecksilberrhodanür zu entfernen, der Äther alsdann auf dem Wasserbade abdestilliert. Als Rückstand blieben dabei einige Kubikzentimeter eines sehr scharf riechenden Öls sowie eine geringe Menge eines gelben Körpers zurück.

Das Öl wurde rektifiziert; nachdem etwas Äther übergegangen war, stieg die Temperatur rasch auf 232°, wonach die Hauptmenge der Flüssigkeit zwischen 232° und 234° überdestillierte. Bei nochmaligem Destillieren der Mittelfraktion wurde eine fast farblose Flüssigkeit von völlig demselben Geruch wie *Phenylthiocyanid* erhalten, die bei 232—233° (korr.) siedete. Ausbeute 5,5 g. Da Phenylthiocyanid C_6H_5SCN bei 232° siedet, wurde auf die Identität der Flüssigkeiten geschlossen. *Es wird also bei der Einwirkung des freien Rhodans auf Quecksilberphenyl Phenylthiocyanid gebildet.*

Von dem gelben krystallisierten Körper, der sich aus der Ätherlösung ausschied, wurde eine kleine Quantität mit Wasser ausgekocht.

Im Wasser war nachher kein Quecksilber nachzuweisen, also enthielt die gelbe Substanz kein *Quecksilberrhodanid* $Hg(SCN)_2$.

Es wurde nun versucht, die Substanz aus Alkohol umzukrystallisieren, und in der Tat wurden beim Abkühlen der heiß gesättigten Alkohollösung farblose Tafeln ausgeschieden. Das Rohprodukt wurde mit heißem Alkohol erschöpfend extrahiert, es blieben dabei nur wenige Dezigramme eines gelben, amorphen Körpers übrig. Die derart rein dargestellte Substanz schmolz bei 231 bis 232,5°, der Schmelzpunkt blieb nach Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol unverändert. Bei Aufbewahren nahmen die farblosen Krystalle allmählich einen blaßgelben Farbenton an, wurden sie über den Schmelzpunkt erhitzt, so trat Zersetzung ein.

Zur qualitativen Prüfung wurde die Substanz zu-

Digitized by Google

nächst mit *Brom* in Schwefelkohlenstoff behandelt, wobei eine Lösung von *freiem Rhodan* erhalten wurde, die Verbindung enthielt also eine an das *Quecksilber* gekettete Rhodangruppe, da in den organischen Rhodaniden, die Rhodan an *Kohlenstoff* gebunden halten, die Rhodangruppe durchaus nicht mit Brom abzuspalten ist.

Ferner wurde durch Behandeln von *Phenylmerkurijodid* C_6H_5HgJ mit freiem *Rhodan* in Schwefelkohlenstoff eine mit dem Körper vom Schmelzp. 231—232,5° identische Verbindung erhalten. Ersterer war damit als *Phenylmerkurirhodanid* C_6H_5HgSCN charakterisiert.

Zur Bestimmung des Quecksilbers wurde die Substanz zunächst mit Brom in geringem Überschuß behandelt, wobei *Brombenzol* abgeschieden wurde und das Quecksilber in Lösung ging.

Der Bromüberschuß wurde mit schwefliger Säure beseitigt und diese wiederum durch stundenlanges Durchleiten eines Luftstromes. Aus der so bereiteten Lösung wurde das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Die Schwefelbestimmung geschah durch Oxydation mit Brom und Salpetersäure, die Stickstoffbestimmung nach Dumas.

0,3964 g gaben 0,2765 HgS.
0,6601 g „ 0,4571 $BaSO_4$.
0,3261 g „ 11,7 ccm Stickgas bei 18° und 761 mm Druck.

	Ber. für C_6H_5HgSCN	Gef.
Hg	59,67	60,11
S	9,56	9,51
N	4,18	4.21

Das Ergebnis der Untersuchung über die Einwirkung des Rhodans auf *Quecksilberphenyl* läßt sich somit in der folgenden Gleichung zusammenfassen:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2SCN = C_6H_5HgSCN + C_6H_5SCN.$$

Die Einwirkung des *Jods* auf Quecksilberphenyl verläuft in organischen Flüssigkeiten obiger Gleichung ganz analog.

Das *Phenylmerkurirhodanid* ist früher von R. Otto[1]

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 1, 182 (1870).

Digitized by Google

dargestellt worden durch Erhitzen von *Quecksilberphenyl* mit *Quecksilberrhodanid*. Es wurde dabei in Gestalt kleiner Tafeln vom Schmelzp. 226—227° gewonnen.

Zinkäthyl.

Eine etwa 1 n, absolut ätherische Rhodanlösung wurde tropfenweise unter stetigem Umschütteln und Kühlung mit Eiswasser mit einer Lösung von 10 g Zinkäthyl in absolutem Äther versetzt. Die Rhodanmenge entsprach dem Verhältnis $Zn(C_2H_5)_2$:4SCN. Jeder Tropfen der Zinkäthyllösung erzeugte in der Rhodanlösung einen rein weißen Niederschlag, und als die Mischung der Lösungen vollzogen war, hatte sich eine beträchtliche Quantität des weißen Körpers abgeschieden.

Die fast farblose Ätherlösung wurde abgesogen, der Niederschlag mit absolutem Äther gewaschen und alsdann im Exsiccator getrocknet. Ausbeute etwa 13 g. Der weiße Körper war in Wasser ohne Rückstand löslich, in der Lösung konnten große Mengen von *Zinkrhodanid* nachgewiesen werden.

Zur Analyse wurde das Zink als Carbonat gefällt und als Oxyd gewogen, der Schwefel in der gewöhnlichen Weise bestimmt.

I. 0,2486 g gaben 0,1084 ZnO.
0,4944 g „ 1,2337 $BaSO_4$.
II. 0,3706 g „ 0,1620 ZnO.

	Ber. für $Zn(SCN)_2$	Gef. I	Gef. II
Zn	35,97	35,03	35,12
S	35,27	34,26	—

Die ermittelten Zink- und Schwefelzahlen weichen um rund 1 Proz. von den berechneten ab. Das bei der Reaktion ausgefällte Zinkrhodanid war demgemäß nicht ganz rein.

Die ätherische Mutterlauge wurde zunächst mit Wasser ausgeschüttelt, wobei etwas Zinkrhodanid ins Wasser überging. Alsdann wurde mit verdünnter Sodalösung geschüttelt und zuletzt die Lösung mit Chlor-

Digitized by Google

calcium entwässert. Beim Abdestillieren des Äthers im Wasserbade blieben einige Kubikzentimeter einer gelblichen Flüssigkeit übrig. Diese wurde der Rektifikation unterworfen. Die Hauptfraktion stellte eine bei 143 bis 144° siedende, farblose Flüssigkeit dar, von eben demselben Geruch wie das gewöhnliche *Äthylthiocyanid.* Da letzteres bei 145° unter gewöhnlichem Druck siedet und mit der Flüssigkeit vom Siedep. 143—144° die größte Übereinstimmung zeigte, mußte auf die Identität der letzteren mit *Äthylthiocyanid* geschlossen werden.

Rhodan reagiert also mit Zinkäthyl nach der Gleichung:

$$Zn(C_2H_5)_2 + 4\,SCN = Zn(SCN)_2 + 2\,C_2H_5SCN\,.$$

III. Rhodan und aromatische Amine.

In der Hoffnung, zu einem dem Jodstickstoff analogen *Rhodanstickstoff* zu gelangen, untersuchte ich das Verhalten des Rhodans gegenüber *Ammoniak.* Der Versuch wurde so ausgeführt, daß trocknes Ammoniak durch eine ätherische Rhodanlösung geleitet wurde. Schon die ersten Gasblasen erzeugten in der Rhodanlösung eine intensive rotbraune Färbung, bald aber fing eine dickflüssige, rotbraune Substanz an, sich aus der Lösung abzuscheiden; sie verwandelte sich jedoch rasch in einen orangefarbigen, amorphen festen Körper. Aus diesem eine wohlcharakterisierte Verbindung zu gewinnen, erschien mir aussichtslos, weshalb auf eine weitere Verfolgung des Versuches verzichtet wurde.

Ähnlich wie gegen Ammoniak verhält sich das freie Rhodan gegen *aliphatische Amine*, z. B. *Äthylamin.*

Ein ganz anderes Ergebnis lieferten indessen die Versuche mit *aromatischen* Aminen.

Die Anregung zu diesen verdanke ich Hrn. Prof. O. Widman, auf dessen Anraten ich die Einwirkung des Rhodans auf Anilin untersuchte. Der unerwartet gute Erfolg dieses Versuches bewog mich, die Unter-

Digitized by Google

suchung auch auf *biaromatische* und *triaromatische* Amine auszudehnen.

Anilin.

Darstellung des Rhodananilins.

Der Zweck der nachstehend dargelegten Untersuchung war, zu ermitteln, ob Rhodan ebenso wie das Jod ein Wasserstoffatom im Benzolkern des Anilins zu substituieren vermöchte. 15 g reines Anilin wurden in 100 ccm absolutem Äther gelöst, und zu dieser Lösung tropfenweise unter stetigem Umschütteln und Kühlen mit Eiswasser eine Lösung von Rhodan in absolutem Äther, aus 16 g Brom in 200 ccm Äther bereitet, gegeben.

Die Anilinmenge war etwas kleiner als nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NH_2 + 2\,SCN = SCN.C_6H_4NH_2 + C_6H_5NH_3SCN$$

berechnet. Jeder Tropfen der Rhodanlösung erzeugte anfänglich in der Anilinlösung eine weiße Trübung, die aber beim Umschütteln verschwand. Nach und nach blieb jedoch die Trübung bestehen, und bei weiterem Zusatz der Rhodanlösung fiel ein schweres rötlich gefärbtes Öl aus. Nach beendeter Mischung der Lösungen hatten mehrere Kubikzentimeter des Öls sich am Boden des Gefäßes angesammelt. Die Reaktion verlief unter beträchtlicher Wärmeentwicklung.

Das ölige Produkt wurde im Scheidetrichter von seiner Mutterlauge getrennt und alsdann zur Beseitigung aufgelösten Äthers einige Zeit im Vakuumexsiccator aufbewahrt. Nach Verlauf etwa einer Stunde war es in eine schwach rötliche Krystallmasse verwandelt, deren Gewicht etwa 7 g betrug. Diese Substanz erwies sich als in Wasser zum Teil, in Alkohol vollständig löslich, die wäßrige sowie die alkoholische Lösung zeigten die Reaktionen des Rhodanions. Aus der wäßrigen wurde durch Natronlauge *Anilin* in gelben Öltröpfchen abgeschieden. Daraus konnte gefolgert werden, daß die Substanz aus *Anilinrhodanid* bestand.

Digitized by Google

Die schwach gelbe ätherische Lösung, in der freies Rhodan nicht nachzuweisen war, wurde mit Wasser mehrmals gewaschen bis zum Verschwinden der Eisenrhodanidreaktion.

Es gingen dabei erhebliche Mengen von Rhodanid ins Wasser über. Die Lösung wurde dann über Chlorcalcium entwässert und der Äther im Wasserbade vertrieben. Der flüssige Rückstand erstarrte beim Stehen im Vakuum nach einigen Stunden zu nadelförmigen, schwach gelben Krystallen von widerlichem Geruch. Ausbeute 7 g.

Der Körper war in Alkohol sehr leicht, in Wasser hingegen schwer löslich. Aus der heiß gesättigten wäßrigen Lösung schossen beim Abkühlen kleine, rein weiße, völlig geruchlose Nadeln an, die, an der Luft getrocknet, bei 57—57,5° schmolzen

0,1987 g gaben (nach Carius) 0,3034 $BaSO_4$.
0,1686 g „ 27,3 ccm Stickgas bei 17° und 734 mm Druck.
0,2199 g „ 0,4495 CO_2 und 0,0783 H_2O.

	Ber. für $SCN.C_6H_4NH_2$	Gef.
S	21,34	20,97
N	18,66	18,41
C	55,93	55,75
H	4,02	3,98

Den Analysen nach besteht also *der Körper vom Schmelzp. 57—57,5° aus Rhodananilin*, das sich somit nach der Gleichung S. 271 gebildet hatte.

Werden bei der Herstellung des Rhodananilins auf 1 Mol Anilin 2 statt 1 Mol Rhodan, (SCN), verwendet, so gestaltet sich der Verlauf der Reaktion etwas anders. Ausfällung von öliger Substanz findet zwar auch anfänglich statt, allein das Öl verwandelt sich bald in einen rötlichweißen, krystallinischen Körper, der bei weiterem Zugeben der Anilinlösung ausschließlich abgeschieden wird. Wenn dieser Körper mit Soda behandelt wird, entsteht nicht *Anilin*, sondern *Rhodananilin*, während in der wäßrigen Lösung Rhodannatrium auftritt.

Die ausgeschiedene Substanz besteht also in diesem

Digitized by Google

Falle aus dem *Hydrorhodanid* des *Rhodananilins*, so daß die Einwirkung von 2 Mol SCN auf 1 Mol Anilin augenscheinlich nach der Gleichung:

$$C_6H_5NH_2 + 2SCN = SCN.C_6H_4NH_2SCN$$

verläuft.

Über die Struktur des Rhodananilins.

Für die Ermittlung der Struktur des Rhodananilins boten sich verschiedene Wege. Da es vor allen Dingen darauf ankam, zu entscheiden, ob eine Rhodan- oder eine Isorhodanverbindung vorlag, war es das nächstliegende, die Substanz der Oxydation oder der Reduktion zu unterwerfen. Falls das Rhodananilin ein normales Rhodanradikal enthielt, mußte es bei der *Reduktion* ein *Aminothiophenol* nebst *Cyanwasserstoff* liefern, andernfalls ein *Phenylendiamin* nebst *Trithiomethylen*.

8 g aus Wasser krystallisiertes Rhodananilin wurden in einem ziemlich großen Überschusse von verdünnter Salzsäure suspendiert, wobei keine völlige Auflösung erfolgte. Zinkstaub wurde dann allmählich unter regem Umschütteln in die Flüssigkeit eingetragen, das Rhodananilin löste sich allmählich auf, und es machte sich ein intensiver Geruch nach Cyanwasserstoff bemerkbar. Nach kurzem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde die Lösung, deren Geruch sehr unangenehm thiophenolartig war, der Krystallisation überlassen. Beim Abkühlen schossen in reichlicher Menge farblose Krystallnadeln an; die Gesamtausbeute nach dem Einengen der Mutterlauge betrug etwa 9 g.

Die so gewonnene Substanz war in Wasser ziemlich schwer löslich; nach Ansäuern mit Chlorwasserstoff trat jedoch glatte Auflösung ein. Die wäßrige Lösung enthielt Zinkchlorid und lieferte mit Bleiessig einen eigelben amorphen Niederschlag. Da die meisten aromatischen Mercaptane mit Bleisalzen gelbe bis rote Niederschläge geben, die Phenylendiamine hingegen nicht, wurde der Befund so gedeutet, daß in der krystallinischen Substanz

Digitized by Google

das Chlorzinkdoppelsalz eines *Mercaptoanilinhydrochlorids* vorhanden war.

Von den drei isomeren *Mercaptoanilinen* oder *Amidothiophenolen* sind bisher die *Ortho-* und die *Paraverbindung* bekannt. Es sind dies niedrig schmelzende Körper, die deshalb schwer durch Krystallisation rein zu erhalten sind. Ich suchte daher die Isolierung des Mercaptans aus dem Chlorzinkdoppelsalze zu umgehen und richtete dafür den Versuch auf die direkte Gewinnung des entsprechenden *Disulfids*.

Nach einer von Hinsberg[1]) angegebenen Vorschrift unterwarf ich das Chlorzinkdoppelsalz in alkalischer Lösung der Oxydation durch den Luftsauerstoff. Nach Verlauf mehrerer Wochen waren 5,5 g einer gelblich weißen Krystallmasse ausgeschieden worden. Die Substanz wurde mehrmals aus wäßrigem Alkohol krystallisiert, wodurch sie zuletzt in Gestalt geruchloser, hellgelber Nadeln erhalten wurde, die bei 74—76° schmolzen.

0,2141 g gaben 0,4020 $BaSO_4$.
0,1484 g „ 14,1 ccm Stickgas bei 13° und 762 mm Druck.
0,1125 g „ 0,2391 CO_2 und 0,0524 H_2O.

	Ber. für $(NH_2C_6H_4S)_2$	Gef.
S	25,72	25,82
N	11,29	11,37
C	58,01	57,96
H	4,87	5,21

Von den bisher bekannten Amidophenyldisulfiden schmilzt die *Paraverbindung* nach Schmidt[2]) bei 78—79°, nach Hinsberg[3]) bei 76—77°, die *Orthoverbindung* hingegen bei 93°. Da das Vorliegen der Metaverbindung als ausgeschlossen anzusehen war, konnte also die Substanz als *Paraamidophenyldisulfid* angesprochen werden.

Für das ursprüngliche Rhodananilin folgt daraus die Konstitution eines *Parathiocyananilins*, in dem der Schwefel mit dem Benzolkern verbunden ist.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 39, 2429 (1906).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 11, 1168 (1878).
[3]) Ber. d. d. chem. Ges. 38, 1133 (1905).

Digitized by Google

Aus dem Rhodananilin muß sich über die Diazoverbindung eine Fülle von Derivaten des *Rhodanbenzols* darstellen lassen, vgl. dazu w. u.

Dimethylanilin.

Darstellung des Rhodandimethylanilins.

Eine absolut ätherische Lösung von Dimethylanilin wurde tropfenweise in die ätherische Rhodanlösung eingetragen; es wurden dabei gleich viele Moleküle Rhodan und Anilin in Reaktion gebracht. Anfänglich entstand kein Niederschlag, als aber etwa die Hälfte der Anilinlösung zu der Rhodanlösung gegeben war, trat Ausfällung einer gelbweißen Substanz ein. Nach beendeter Reaktion und kurzem Stehenlassen der Mischung wurde die schwach gelbe Lösung abfiltriert, der abgeschiedene Körper mit Äther gewaschen und getrocknet. Die qualitative Untersuchung ergab, daß er in der Hauptmenge aus *Dimethylanilinrhodanid* bestand, überdies aber einen gelben amorphen Körper enthielt.

Die Ätherlösung lieferte beim Einengen im Vakuum als Rückstand einen fast farblosen, krystallisierten Körper, der nach Dimethylanilin roch. Er wurde aus Alkohol, worin er mäßig löslich war, umkrystallisiert. Nach zweimaliger Krystallisation war die Substanz ganz farb- und geruchlos und schmolz bei 73—74°.

0,5319 g gaben 0,6858 $BaSO_4$.
0,1238 g „ 16,9 ccm Stickgas bei 17° und 760 mm Druck.
0,1534 g „ 0,3409 CO_2 und 0,0829 H_2O.

	Ber. für $(CH_3)_2N.C_6H_4SCN$	Gef.
S	17,98	17,70
N	15,71	16,09
C	60,61	60,61
H	5,65	6,04

Die Substanz war somit als Rhodandimethylanilin charakterisiert.

Die Ermittlung der Struktur des Rhodandimethylanilins geschah in ähnlicher Weise wie die des Rhodananilins.

Digitized by Google

Das Chlorzinkdoppelsalz des *Mercaptanhydrochlorids* wurde jedoch in diesem Falle nicht in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff oxydiert, sondern das Mercaptan zunächst als Bleisalz ausgefällt, dieses in Alkohol durch Schwefelwasserstoff zerlegt und durch die dabei erhaltene alkoholische Mercaptanlösung so lange Luft geleitet, bis die Abscheidung von gelben Krystallen bemerkbar wurde. Bei freiwilliger Krystallisation der Lösung wurden unangenehm riechende, stark glänzende gelbe Nadeln erhalten, die nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol geruchlos wurden und dann bei 117—118° schmolzen. Der geringen Ausbeute wegen wurden nur Schwefel- und Stickstoffbestimmung ausgeführt.

0,2305 g gaben 0,3462 $BaSO_4$.
0,1244 g „ 9,9 ccm Stickgas bei 18° und 767 mm Druck.

	Ber. für $[(CH_3)_2N.C_6H_4S]_2$	Gef.
S	21,09	20,67
N	9,21	9,42

Die gefundenen Werte liegen den für *Dithiodimethylanilin* berechneten ziemlich nahe, und da die Paraverbindung aus Alkohol in stark glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzp. 118° krystallisiert, konnte auf die Identität meiner Verbindung mit dieser geschlossen werden. Das Rhodandimethylanilin liefert also bei der Reduktion und nachfolgenden Oxydation *p-Dithiodimethylanilin*, wodurch es als *p-Thiocyandimethylanilin* festgestellt ist.

Diphenylamin.

Eine aus 16 g Brom in 200 ccm absolutem Äther bereitete Rhodanlösung wurde allmählich mit 8,5 g Diphenylamin versetzt. Das Mengenverhältnis Amin zu Rhodan entsprach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2NH + 4SCN = (SCN.C_6H_4)_2NH + 2HSCN.$$

Das Amin löste sich glatt in der Rhodanlösung, die fast augenblicklich eine schwach gelbgrüne Farbe erhielt. Nach beendetem Mischen der Komponenten trat plötzliche Krystallisation einer hellgelben Substanz ein. Das Ge-

Digitized by Google

misch wurde kurze Zeit sich selbst überlassen, danach die Ätherlösung abfiltriert und die Krystallmasse mit Äther gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug etwa 13 g, während sich nach obiger Gleichung etwa 14 g berechnen.

Der Körper war in Alkohol ohne Rückstand löslich; durch einmalige Krystallisation daraus wurden lichtgelbe Nadeln mit einem Stich ins Grünliche erhalten, die scharf bei 120° schmolzen.

0,4518 g gaben 0,7394 $BaSO_4$.
0,1571 g „ 19,7 ccm Stickgas bei 17° und 767 mm Druck.
0,1956 g „ 0,4271 CO_2 und 0,0618 H_2O.

	Ber. für $(SCN.C_6H_4)_2NH$	Gef.
S	22,61	22,47
N	14,83	14,90
C	59,28	59,55
H	3,20	3,53

Die analytischen Daten stimmen auf ein *Dirhodandiphenylamin.*

Die hellgelbe, ätherische Mutterlauge, in der freies Rhodan nicht nachzuweisen war, roch stark nach Rhodanwasserstoff, und beim Ausschütteln der Ätherlösung mit Wasser gingen erhebliche Mengen dieser Säure in die wäßrige Schicht über; die Einwirkung des freien Rhodans auf Diphenylamin verläuft also tatsächlich nach der obigen Gleichung.

Auf die Ermittlung der Konstitution des Dirhodandiphenylamins habe ich vorläufig verzichtet, da die Schwefelverbindungen des Diphenylamins noch ungenügend untersucht sind. Es ist jedoch wohl möglich, daß die Struktur der Verbindung sich durch Synthese ermitteln läßt, und zwar nach der für die Darstellung biaromatischer Amine üblichen Methode: *Erhitzen des primären Amins mit seinem Hydrochlorid.*

Wird dieses Verfahren auf *p-Rhodananilin* angewandt, so sollte nach der Gleichung:

$SCN.C_6H_4.NH_2 + SCN.C_6H_4NH_2Cl = (SCN.C_6H_4)_2NH + NH_4Cl$

p-Dirhodandiphenylamin entstehen.

Digitized by Google

Triphenylamin.

8 g Triphenylamin, nach dem Verfahren von Goldberg und Nimeravsky[1]) gewonnen, wurden mit einer absolut ätherischen Rhodanlösung behandelt. Die Rhodanmenge entsprach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3N + 6SCN = (SCN.C_6H_4)_3N + 3HSCN.$$

Beim Mischen der Rhodanlösung mit dem Amin färbte sich jene sofort schwach gelbgrün, weitere Anzeichen einer eintretenden Reaktion waren nicht zu bemerken. Nach etwa 12stündigem Stehen war aus der anfänglich klaren Lösung eine geringe Quantität eines amorphen, gelben Körpers ausgefallen. Er wurde durch Filtrieren beseitigt, aber bei weiterem Stehen der Lösung während 24 Stunden setzte diese aufs neue gelbe Substanz ab.

Die noch rhodanhaltige Lösung wurde nun zur Beseitigung des freien Rhodans und etwaigen Rhodanwasserstoffs mit Sodalösung wiederholt gewaschen, alsdann mit Wasser gewaschen und endlich mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Der Äther wurde auf dem Wasserbade vertrieben; das zurückbleibende hellgelbe Öl erstarrte beim Abkühlen zu einem gelblich weißen Krystallkuchen.

Die Substanz wurde zunächst aus Äthylalkohol und dann zur völligen Reinigung noch zweimal aus Methylalkohol krystallisiert, bildete dann stark glänzende und lichtbrechende Nadeln vom Schmelzp. 115—116°.

0,2178 g gaben 0,2844 $BaSO_4$
0,2825 g „ 28,5 ccm Stickgas bei 19° und 766 mm Druck.
0,1306 g „ 0,3186 CO_2 und 0,0443 H_2O.

	Ber. für $(SCN.C_6H_4)_3N.C_6H_5$	Gef.
S	17,83	17,93
N	11,69	12,01
C	66,78	66,53
H	3,64	3,79

Die ermittelte Zusammensetzung entspricht einem *Dirhodantriphenylamin*, die Einwirkung des Rhodans auf Triphenylamin verläuft also nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3N + 4SCN = (SCN.C_6H_4)_2N.C_6H_5 + 2HSCN.$$

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 40, 2448 (1907).

Digitized by Google

Ich habe bisher keinen Versuch gemacht, die Struktur des Dirhodantriphenylamins aufzuklären. Der Strukturbeweis dürfte jedoch, vorausgesetzt, daß die Rhodangruppen der Verbindung eben wie im *Dirhodandiphenylamin* in dem Benzolkernen orientiert sind, durch Synthese aus Dirhodandiphenylamin und Jodbenzol nach der oben zitierten Methode von Goldberg geliefert werden können.

IV. Rhodan und Phenol.

Herstellung des Rhodanphenols.

Da die Hydroxylgruppe ebenso wie die Amidogruppe eine erhöhte Beweglichkeit der Wasserstoffatome des Benzolkerns bewirkt, war zu vermuten, daß auch in Phenol die Substitution eines Wasserstoffatoms durch Rhodan erfolgen würde.

In einer Rhodanlösung, aus 32 g Brom in 400 ccm Schwefelkohlenstoff gewonnen, wurden 18 g Phenol aufgelöst. Das Mengenverhältnis entsprach der Gleichung

$$C_6H_5OH + 2SCN = SCN.C_6H_4.OH + HSCN.$$

Beim Auflösen des Phenols wurde kein besonderes Anzeichen einer einsetzenden Reaktion wahrgenommen, allein nach kurzer Zeit fing die Flüssigkeit an, sich zu trüben, wonach ziemlich rasch ein gelber Körper ausfiel. Da die Lösung noch beträchtliche Mengen freien Rhodans enthielt, wurde das Reaktionsgefäß in Schnee gekühlt, um dadurch die Zerstörung des freien Rhodans möglichst zu verzögern. In diesem Kältebade blieb das Gemisch einige Zeit unter zeitweiligem Umschütteln stehen. Nach Verlauf dreier Tage war eine große Menge gelbbrauner Substanz ausgefallen; in der Lösung konnte jetzt freies Rhodan nicht nachgewiesen werden. Eigentümlicherweise war die Lösung auch frei von *Rhodanwasserstoff*. Die ausgeschiedene Substanz wurde von der Mutterlauge getrennt, ihr Gewicht betrug 30 g. Von der Schwefelkohlenstofflösung wurde die Hauptmenge des Lösungsmittels abdestilliert, der Rückstand mit Schnee gekühlt,

Digitized by Google

wobei etwa 1 g eines schwach nach Phenol riechenden Körpers in gelbgefärbten Nadeln auskrystallisierte. Die 30 g gelbbrauner Substanz wurden nun mit Schwefelkohlenstoff erschöpfend extrahiert, wodurch insgesamt 10 g Substanz gewonnen wurden. In Alkohol, Benzol und anderen organischen Solvenzien war der neue Körper äußerst leichtlöslich; diese Mittel eigneten sich jedoch ebenso wenig wie Schwefelkohlenstoff zur Reinigung.

Aus *Wasser* hingegen erhält man den Körper rein in wohl ausgebildeten, völlig farb- und geruchlosen Tafeln von rhombischem Habitus, die, lufttrocken, bei 53—54° schmelzen.

0,1795 g gaben 0,2709 $BaSO_4$.
0,1921 g „ 15,3 ccm Stickgas bei 16° und 761 mm Druck.
0,1865 g „ 0,3748 CO_2 und 0,0623 H_2O.

	Ber. für $SCN.C_6H_4.OH$	Gef.
S	21,19	20,71
N	9,26	9,42
C	55,56	54,81
H	3,33	3,73

Die ermittelten Werte für Kohlenstoff und Schwefel sind ein wenig zu niedrig, der Wasserstoffwert hingegen zu hoch, wahrscheinlich war die Substanz, obwohl vor dem Analysieren wochenlang im Vakuum über Schwefelsäure aufbewahrt, nicht ganz wasserfrei.

Durch Einwirkung von Rhodan auf Phenol wird also Rhodanphenol gebildet. Gleichzeitig muß *Rhodanwasserstoff* entstehen; da aber diese Säure in der Reaktionslösung nicht zu entdecken war, mußte sie in eine sekundäre Reaktion eingetreten sein, wobei sie vielleicht zur Bildung des unlöslichen, gelbbraunen Körpers mitgewirkt hatte.

Bei einer zweiten Synthese des Rhodanphenols, wobei als Lösungsmittel Benzol benutzt wurde, konnten in der Tat nach dem Verschwinden des freien Rhodans kleine Mengen von Rhodanwasserstoff nachgewiesen werden.

Über die Struktur des Rhodanphenols.

Die Ermittlung der Konstitution des Rhodanphenols geschah ähnlich wie beim Rhodananilin durch Reduktion

Digitized by Google

in der Wärme mit Zink und Salzsäure. Aus der sich ergebenden, unangenehm riechenden Lösung wurde kein Zinkdoppelsalz abgeschieden, was ja auch nicht zu erwarten war. Da das Rhodanphenol höchstwahrscheinlich die *Paraverbindung* darstellte, sollte die Lösung nach der Reduktion das *p-Oxythiophenol* $HS.C_6H_4.OH$ enthalten.

Es ist dies eine bei 29—30° schmelzende krystallisierte Verbindung, die selbst von sehr gelinde wirkenden Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid, in das entsprechende Disulfid übergeführt wird. Da letzteres eine gut krystallisierende Substanz von relativ hohem Schmelzp. 150 bis 151° ist[1]), versuchte ich, das bei der Reduktion des Rhodanphenols mutmaßlich entstandene Mercaptan in sein Disulfid umzuwandeln. Die Lösung wurde deswegen mit verdünnter Eisenchloridlösung versetzt, wobei ein dicker, schmutzig weißer Niederschlag sofort entstand, der beim Umrühren zu großen Klumpen zusammenbackte. Aus heißem Wasser krystallisierte er in kleinen weißen Nadeln, die zwischen 143° und 146° schmolzen. Durch Auflösen der Krystalle in Natronlauge und Wiederausfällen mit Kohlensäure gelang es, den Schmelzpunkt auf 146—148° zu erhöhen.

0,1269 g gaben 0,2358 $BaSO_4$.
0,2181 g „ 0,4576 CO_2 und 0,0851 H_2O.

	Ber. für $(HO.C_6H_4S)_2$	Gef.
S	25,63	25,45
C	57,53	57,22
H	4,02	4,36

Die Substanz hat demnach die Zusammensetzung eines *Oxyphenyldisulfids*, der Schmelzpunkt weicht aber um etwa 5° von demjenigen der Paraverbindung ab. Es war deshalb nicht sicher auf die Identität der beiden Körper zu schließen.

Indessen ist es mir gelungen, das *Pararhodananilin* in ein Phenol überzuführen, das mit dem Rhodanphenol

[1]) Leuckart, Journ. prakt. Chem. [2] 41, 196 (1890).

Digitized by Google

identisch ist; dadurch ist dies als *Pararhodanphenol* endgültig festgestellt.

Überführung des Rhodananilins in Rhodanphenol.

7,5 g Rhodananilin wurden in ziemlich starker Schwefelsäure unter gelindem Erwärmen gelöst. Beim Kaltwerden krystallisierte das in Wasser schwer lösliche *Rhodananilinsulfat* in farblosen Krystallen aus. Dieses wurde mit der berechneten Menge Natriumnitrit diazotiert. Die gelb gefärbte Diazoniumlösung wurde etwa 2 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt; dabei wurde ein dunkelbraunes Öl abgeschieden, das beim Abkühlen der Lösung nach beendeter Reaktion krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt aus heißem Wasser krystallisiert und dabei farblose Tafeln von rhombischem Umriß, die bei 53—54° schmolzen, erhalten. Das oben beschriebene *Rhodanphenol* wie auch eine Mischprobe schmolzen bei derselben Temperatur.

Da das Rhodananilin als *p-Thiocyananilin* erkannt ist, muß also das Rhodanphenol, welches aus diesem hervorgegangen ist, als *p-Thiocyanphenol* angesprochen werden.

Schlußbemerkungen zu Kap. II—IV.

Aus den jetzt beschriebenen Versuchen über das Verhalten des Rhodans zu Organometallen, aromatischen Aminen und Phenol geht hervor, daß, wenn das Rhodan mit einem Kohlenwasserstoffreste in Verbindung tritt, wahre *Thiocyanverbindungen* entstehen, indem das Schwefelatom sich mit Kohlenstoff direkt verbindet. Diese Thiocyanide müssen die primären Reaktionsprodukte darstellen, da Umlagerungen der mit ihnen isomeren Senföle in Thiocyanide niemals beobachtet worden sind. Die Schlußfolgerung erscheint daher berechtigt, daß wenn das freie Rhodan sich an einen Grundstoff oder eine Verbindung anlagert, der Schwefel mit dem addierten Atom in direkte Verbindung tritt. Die elektronegativen Affinitätswirkungen des freien Rhodans

Digitized by Google

müssen demnach zunächst vom Schwefelatom ausgehen, sind jedoch selbstverständlich vom Bau des ganzen Radikals bestimmt. Wenn nun das Rhodan sich mit einem Metall wie Quecksilber zu Metallrhodanid verbindet, muß demnach der Schwefel in Verbindung mit dem Metall treten. Umlagerung des primären Additionsprodukts ist in diesem Falle zwar nicht a priori ausgeschlossen, allein daß sie tatsächlich nicht stattfindet, erhellt aus der Tatsache, daß aus demselben Rhodanid das freie Rhodan durch einfaches Verdrängen mit Halogenen zurückgewonnen werden kann.

V. Oxydationswirkungen des freien Rhodans.

Im vorstehenden sind mehrmals Reaktionen des freien Rhodans erörtert worden, bei denen dieses als ein ausgeprägt oxydierendes Agens erscheint. Zu derartigen Vorgängen müßte streng genommen auch die Salzbildung mit Metallen gezählt werden, darüber wurde jedoch schon früher ausführlich berichtet.

In diesem Abschnitte sollen daher drei weitere fundamentale Reaktionen des freien Rhodans näher beschrieben werden, nämlich die Reaktion mit *Jodiden*, mit *Rhodanüren* und mit *Wasser*.

I. Gleichgewichte zwischen Jod und Rhodan.

Wie schon früher (S. 223) hervorgehoben wurde, wird bei Behandeln von Jodiden in fester Form oder in Lösung mit Rhodanlösungen aus ersteren Jod freigemacht. Die erzeugte Jodmenge ist für einige Jodide, wie Jodkalium, Bleijodid und Jodcadmium höchst beträchtlich und scheint der Rhodanmenge etwa zu entsprechen, für zwei Jodide, und zwar für *Silber-* und *Quecksilberjodid*, ist sie hingegen erheblich geringer.

Da gerade aus den Rhodaniden des Silbers und des Quecksilbers das Rhodan durch Jod verdrängt wird, wobei jedoch, wie früher (S. 222 und 227) betont, der Aus-

Digitized by Google

tausch niemals vollständig ist, sprach dieser Umstand entschieden dafür, daß die Vorgänge:

(1) $J + AgSCN \rightarrow AgJ + SCN'$

(2) $2J + Hg(SCN)_2 \rightarrow HgJ_2 + 2SCN$

umkehrbar sind. Es konnte dies auch durch die folgenden kleinen Versuche demonstriert werden.

Eine Lösung von 1 g Brom in 100 ccm Solvens wurde in zwei etwa gleich große Teile zerlegt. Der eine wurde mit etwa 4 g trocknem Bleijodid geschüttelt, der zweite mit der entsprechenden Quantität Bleirhodanid entfärbt. Die resultierenden gleichnormalen Jod- und Rhodanlösungen wurden filtriert, und die Jodlösung nun ihrerseits in zwei etwa gleich große Teile zerlegt. Der eine wurde mit 1 bis 2 g Silberrhodanid, der zweite mit ebenso viel Quecksilberrhodanid geschüttelt, bis die Färbungen der Lösungen konstant wurden. Das Gleichgewicht trat in allen Solvénzien erheblich rascher mit Quecksilber- als mit Silberrhodanid ein. Die Lösungen wurden nach dem Abtrennen von den Bodenkörpern in kleinen Kolben aufbewahrt. Die Bodenkörper, die Gemenge von Rhodanid und Jodid darstellten, wurden nun mit je einer Hälfte der Rhodanlösung digeriert, bis eine Veränderung der Farbe nicht mehr zu bemerken war. Dabei konnte wiederum beobachtet werden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit bei weitem größer für das Hg-Salz als für das Ag-Salz war. Die Lösungen wurden auf Kolben von gleicher Größe wie die vorigen gefüllt.

Der Vergleich der vier derart hergestellten Lösungen ergab:

1. daß die nach den Gleichungen (1) und (2) erhaltenen Lösungen dieselbe Farbstärke wie die nach den umgekehrten Vorgängen gewonnenen zeigten,

2. daß die *„Quecksilberlösungen“* durchgängig etwas schwächer gefärbt waren als die entsprechenden *„Silberlösungen“*. Der Unterschied war jedoch in sämtlichen Solvenzien *sehr geringfügig.* Als Lösungsmittel wurden

Digitized by Google

Chloroform, *Tetrachlorkohlenstoff* und *absoluter Äther* verwendet.

Bei der Untersuchung der Gleichgewichte der umgekehrten Reaktionen (1) und (2) wurden anfänglich die reinen Jodide angewandt, allein es stellte sich dabei heraus, daß diese und namentlich das *Jodsilber*, außerordentlich träge mit dem Rhodan reagierten. Einen erheblich glatteren Verlauf zeigten hingegen die Reaktionen mit den *Gemengen von Jodid und Rhodanid*, die bei der Einwirkung von Jod auf die Rhodanide entstehen, und auch das Rhodanid-Jodidgemenge, welches bei Fällen einer Silbernitratlösung mit Rhodankalium-Jodkaliumgemisch erhalten wird, reagiert in ganz trocknem Zustande ziemlich glatt mit den Rhodanlösungen.

Es wurden ferner einige Versuche zur Ermittlung der *Gleichgewichtslage* der Reaktion von Jod mit Rhodansilber vorgenommen. Dabei wurde das Konzentrationsverhältnis Jod zu Rhodan beim Gleichgewicht bestimmt, jedoch nicht durch direkte Messungen, was auf erhebliche Schwierigkeiten stößt, sondern die Größe wurde aus der *Gewichtsvermehrung*, welche eine gewogene Rhodansilberquantität bei der Einwirkung einer ebenfalls bekannten Jodmenge erfährt, berechnet. Diese Gewichtsvermehrung ist ja der Differenz der Gewichte des verbrauchten Jods und des gebildeten Rhodans gleich und also der verbrauchten Jodmenge proportional, weshalb aus derselben das bei Gleichgewicht in der Lösung vorhandene Jod sich berechnen läßt. Das Verfahren gestattet keine größere Genauigkeit, ist aber immerhin für eine erste Orientierung über die Gleichgewichtsverhältnisse verwendbar.

Es wurde nach diesem Verfahren für *Tetrachlorkohlenstoff* bei etwa 14° Werte des Quotienten [J]:[SCN] erhalten, die zwischen 2,8 Proz. und 3,8 Proz. schwankten, wenn die Jodkonzentration 0,7—0,2 n war.

Die für *Äther* in demselben Konzentrationsintervall und bei etwa derselben Temperatur gefundenen Zahlen lagen zwischen 7 Proz. und 8,7 Proz.

Digitized by Google

Eine ungemein große Veränderlichkeit mit der Konzentration ergaben die Gleichgewichte in *Schwefelkohlenstoff.*

So wurde für eine 0,7 n-Jodlösung bei etwa 12° als Wert des fraglichen Quotienten 12,8 Proz., für zwei 0,5 normale 15,2 bzw. 15,4 Proz. und für eine 0,2 normale 23 Proz. erhalten.

Als die 0,7 n-Lösung nach eingetretenem Gleichgewicht auf das vierfache Volumen verdünnt wurde, konnte bei nachfolgendem Schütteln mit einer reaktiven Silberrhodanid-Jodidmischung keine nennenswerte Gewichtsveränderung des Bodenkörpers beobachtet werden, weshalb eine Verschiebung des Gleichgewichtes im Sinne

$$SCN + AgJ \rightarrow AgSCN + J$$

zu erheblicherem Betrage wider Erwarten nach dem Verdünnen tatsächlich nicht stattgefunden hatte.

II. Rhodan und Cadmiumjodid.

Es ist schon früher (S. 223) erwähnt worden, daß aus alkoholischen Jodcadmiumlösungen durch freies Rhodan erhebliche Jodquantitäten freigemacht werden. Um zu ermitteln, inwieweit diese Reaktion sich für quantitative Rhodanbestimmung verwerten ließ, wurden einige Versuche angestellt. Cadmiumjodid eignet sich hierzu wegen des Mangels an hygroskopischen Eigenschaften sowie seiner großen Löslichkeit in absolutem Alkohol. Wird die alkoholische Lösung mit organischen Solvenzien wie Schwefel- und Tetrachlorkohlenstoff verdünnt, so tritt weder Ausscheiden von Jodid ein, noch wird die Flüssigkeit in zwei Schichten zerlegt.

Von einer etwa $^1/_{10}$ n-Lösung von Brom im organischen Solvens (Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Äthylenbromid) wurden zwei etwa gleich große Volumina genau abgemessen. Eines wurde mit einer wäßrigen Jodkaliumlösung behandelt und das verdrängte Jod mit Thiosulfat titriert, das andere mit Bleirhodanid entfärbt. Die erhaltene Rhodanlösung wurde abgegossen

Digitized by Google

und der Bodenkörper durch Dekantieren mit dem Lösungsmittel erschöpfend ausgewaschen, wonach die vereinigten Flüssigkeiten mit einer konz. Lösung von Cadmiumjodid in absolutem Alkohol versetzt wurden. Die Flüssigkeit färbte sich sofort braunrot. Das freigemachte Jod wurde alsdann mit derselben Thiosulfatlösung wie das mittels Brom aus Jodkalium freigemachte Jod titriert.

Die nachstehende Tabelle gibt den Quotienten der von Rhodan und Brom ausgeschiedenen Jodquantitäten in Prozenten für gleiche Volumina an.

CS_2	CCl_4	$C_2H_4Br_2$
99,80	98,71	99,79
99,39	99,60	99,28
99,41	99,92	99,05
98,84	98,74	
98,51	98,26	
99,54		
99,05		

Aus der Tabelle wird ersichtlich, daß die mittels Rhodan erzeugte Jodmenge immer geringer als die von Brom direkt freigemachte war. Der Unterschied beträgt in keinem Falle 2 Proz., ist jedoch hinreichend groß, um die Brauchbarkeit des Verfahrens für quantitative Rhodanbestimmung in Frage zu stellen. Bezüglich der Ursachen der Abweichungen, ist es mir zur Zeit nicht möglich, eine bestimmte Ansicht zu vertreten. Man könnte vielleicht geneigt sein, das Defizit an freiem Rhodan dem Umstand zuzuschreiben, daß die Reaktion

(a) $$CdJ_2 + 2SCN \rightarrow Cd(SCN)_2 + J_2$$

in der alkoholischen Flüssigkeit nicht *quantitativ* verliefe, sondern zu einem *Gleichgewicht* führte, wodurch die Mischung von Rhodanlösung und Jodcadmium freies Rhodan enthalten müßte, welches durch die wäßrige Titrierflüssigkeit zum Teil zersetzt werden könnte. Allein

Digitized by Google

diese Erklärung kann nicht zutreffend sein, denn es mußten dann die Lösungen nach der Titration die Zersetzungsprodukte des Rhodans mit Wasser, also u. a. Schwefelsäure enthalten, was aber nicht der Fall ist.

Dadurch wird allerdings nicht die Existenz des fraglichen Gleichgewichtes ausgeschlossen, denn es ließe sich wohl denken, daß beim Verdünnen mit der wäßrigen Titrierflüssigkeit das Gleichgewicht der Reaktion (a) sich rasch so weit im Sinne des Pfeiles verschöbe, daß das freie Rhodan praktisch vollständig aus der Lösung entfernt und somit der zersetzenden Wirkung des Wassers entzogen würde. Es würde aber dies bedeuten, daß in wäßrigen Lösungen *ein Gleichgewicht der Reaktion (a) nicht bestehe*, was wiederum zur Folge haben müßte, daß aus wäßrigen Cadmiumrhodanidlösungen kein Rhodan durch Jod verdrängt werden könnte.

Diese Folgerung steht nun in bestem Einklang mit der Erfahrung, denn weder aus Cadmiumrhodanid noch aus anderen in Wasser zu erheblicheren Beträgen ionisierten einfachen Metallrhodaniden werden durch Jod in Wasser nachweisbare Mengen von Schwefelsäure gebildet. *Dieselben Rhodanide werden indessen auch nicht in organischen Solvenzien, in denen sie schwerlöslich oder unlöslich sind*, wie in Schwefel- oder Tetrachlorkohlenstoff, von Jod angegriffen, was sicher nachgewiesen werden kann, da der Schwerlöslichkeit des Rhodanids sowie des Jodids halber das Verschieben eines etwaigen Gleichgewichtes bei Ausschütteln mit Wasser nicht möglich ist.

Allein zwei Rhodanide, und zwar die *Silber-* und die *Quecksilberverbindung*, reagieren mit Jod in allen gewöhnlichen organischen Solvenzien, und *eben diese zwei werden auch in Wasser von Jod angegriffen.* So reagiert in Wasser suspendiertes, gepulvertes Jod ziemlich glatt mit Rhodansilber, wobei im Wasser die Zersetzungsprodukte des freien Rhodans auftreten.

Es wird daraus ersichtlich, daß dem Wasser keine

Digitized by Google

Sonderstellung als Lösungsmittel mit Bezug auf die Möglichkeit der Reaktion:

$$Cd(SCN)_2 + J_2 \rightarrow CdJ_2 + 2SCN$$

zukommt, und es dürfte nicht ganz leicht sein, einen triftigen Grund dafür zu erbringen, daß dies für den Alkohol oder damit gemischte Flüssigkeiten der Fall sein sollte.

Es dürfte deshalb nicht zu gewagt sein zu behaupten, daß in wäßrigen, alkoholischen und anderen Lösungen die Reaktion:

$$CdJ_2 + 2SCN \rightarrow Cd(SCN)_2 + J_2$$

praktisch irreversibel ist.

III. Rhodan und Rhodanüre.

A. Quecksilberrhodanür.

Eine Lösung von Rhodan in Schwefelkohlenstoff, aus 6 g Brom in 150 ccm Schwefelkohlenstoff dargestellt, wurde mit 9 g Quecksilberrhodanür geschüttelt. Die Rhodanquantität betrug etwa die doppelte der nach der Gleichung:

$$Hg_2(SCN)_2 + 2SCN = 2Hg(SCN)_2$$

berechneten. Die gelblich weiße Farbe des Rhodanürs blieb während des Umschüttelns unverändert, das einzige Anzeichen einer Einwirkung des Rhodans war eine Vergrößerung des Volumens des festen Körpers. Nach etwa 7 Stunden wurde das Schütteln abgebrochen, die Lösung vom Bodenkörper abgegossen, und letzterer zunächst durch Dekantieren, dann auf der Filterplatte mit Schwefelkohlenstoff gewaschen. Ausbeute etwa 10 g. Da das zu erwartende Reaktionsprodukt *Quecksilberrhodanid* sein sollte, versuchte ich, die Substanz aus heißem Wasser zu krystallisieren. In der Tat war beim Auskochen mit Wasser bis auf 0,5 g alles in Lösung zu bringen, bei Abkühlen der wäßrigen Lösung schied sich in kleinen glänzenden Schuppen ein rein weißer Körper aus. Dieser

Digitized by Google

wurde nach Absaugen der Mutterlauge zunächst an der Luft, dann im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

0,5612 g gaben 0,4126 HgS.
0,4298 g „ 0,6259 $BaSO_4$.

	Ber. für $Hg(SCN)_2$	Gef.
Hg	63,21	63,41
S	20,25	19,99

Die Substanz erwies sich somit als *Quecksilberrhodanid* $Hg(SCN)_2$, *das durch Oxydation des Rhodanürs mit dem freien Rhodan* entstanden war. Ein Versuch, die Oxydation in Tetrachlorkohlenstoff zu bewirken, lieferte dasselbe Resultat.

B. Zinnrhodanür.

1. Darstellung von Zinnrhodanür.

Eine Verbindung $Sn(SCN)_2$ ist von Clasen[1]) beschrieben worden, der dieselbe durch Eindampfen einer Lösung von $Sn(OH)_2$ in wäßrigem Rhodanwasserstoff in Gestalt zitronengelber Krystalle gewann. Während des Einengens der Lösung wurde daraus Zinnoxydul abgeschieden, was auf Zersetzung des Rhodanürs durch Hydrolyse hinwies. Die Krystallisation mußte demnach aus rhodanwasserstoffsaurer Lösung stattgefunden haben, und da diese Lösung farblos war, hielt ich es für wahrscheinlich, daß die gelbe Farbe der Krystalle auf Beimischungen zurückging.

In der Hoffnung, zu ganz reinem, farblosem Zinnrhodanür zu gelangen machte ich einen Versuch, das Rhodanid bei Ausschluß von Rhodanwasserstoff zu synthetisieren.

Es wurde dafür ein Verfahren benutzt, das sich als brauchbar bewährt hat, wenn es gilt, Rhodanide von Metallen mit *wasserlöslichen Sulfaten* zu bereiten. Die wäßrige Lösung des Sulfats wird unter gelindem Erhitzen mit etwas mehr als der äquivalenten Menge *Blei-*

[1]) Journ. prakt. Chem. **96**, 349 (1865).

Digitized by Google

rhodanid geschüttelt, wobei eine glatte Umsetzung im Sinne:

$$Pb(SCN)_2 + Me_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + 2MeSCN$$

sich vollzieht. Die Reaktion hat einen derart vollständigen Verlauf, daß nur äußerst kleine Mengen von Sulfationen nach eingetretenem Gleichgewicht in der Lösung aufzufinden sind. Da Bleirhodanid in Wasser verhältnismäßig schwerlöslich ist, und eine erhebliche Depression der Löslichkeit durch die Rhodanionen hervorgebracht wird, ist auch Bleiion beim Gleichgewicht kaum nachzuweisen. Zwecks Isolierung des gebildeten Rhodanids hat man nur nötig, die Lösung bis zur Krystallisation einzudampfen.

Dem entsprechend wurde *Stannosulfat*, $SnSO_4$, mit Bleirhodanid in geringem Überschusse vermischt und dann unter regem Umschütteln mit Wasser erhitzt. Aus der heiß filtrierten Lösung schied sich beim Abkühlen in reichlicher Menge ein weißes Salz ab. Die Krystalle wurden zwischen Fließpapier gepreßt und dann an der Luft getrocknet.

Beim Analysieren wurde das Zinn einfach durch Glühen im Porzellantiegel bestimmt. Es entwichen dabei zunächst gasförmige Produkte, und der Körper verwandelte sich in schwarzes SnS. Bei stärkerem Glühen wurde dieses in SnO_2 übergeführt, das gewogen wurde.

0,2321 g gaben 0,1485 SnO_2.
0,4811 g „ 0,9705 $BaSO_4$.

	Ber. für $Sn(SCN)_2$	Gef.
Sn	50,66	50,42
S	27,30	27,69

Das *Stannorhodanid* ist somit ein farbloser krystallisierter Körper. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem erheblich leichter löslich, ferner löslich in Alkohol und Salzsäure. An der Luft scheint es ganz beständig zu sein.

Digitized by Google

2. Rhodan und Zinnrhodanür.

25 g fein pulverisiertes, völlig trocknes Zinnrhodanür, nach obigem Verfahren gewonnen, wurden mit einer Rhodanlösung in Schwefelkohlenstoff, die aus 16 g Brom in 200 ccm Schwefelkohlenstoff bereitet und mit 40 ccm absolutem Äther versetzt worden war, behandelt. Nach etwa 12stündigem Schütteln enthielt die Lösung kein freies Rhodan mehr. Die Hauptmenge des Zinnrhodanürs war jetzt in Lösung gegangen, der Rückstand etwas gelblich gefärbt. In der Lösung ließ sich unschwer eine *Stannirhodanverbindung* nachweisen; beim Einengen derselben im Vakuum bei Zimmerwärme trat nach kurzer Zeit Krystallisation ein. Die ausgeschiedenen Krystalle (mehrere Gramm) waren ganz farblos. Die Konzentrierung der Lösung wurde so weit getrieben, bis die Farbe der Krystalle einen Stich ins Gelbliche aufwies.

Die Mutterlauge wurde nun rasch abgesogen und die Krystallmasse durch einen trocknen Luftstrom vom Lösungsmittel befreit. Sofort nach der Herstellung wurde eine kleine Quantität der Substanz in ein mit trockner Kohlensäure gefülltes Glasrohr eingeschmolzen und Substanz zur Analyse abgewogen.

0,8561 g gaben 0,2610 SnO_2.
0,4323 g „ 0,8171 $BaSO_4$.

Ber. für $Sn(SCN)_4.2(C_2H_5)_2O$		Gef.
Sn	23,80	24,02
S	25,65	25,95

Das freie Rhodan reagiert also in Schwefelkohlenstoffätherlösung mit *Zinnrhodanür* nach der Gleichung:

$$Sn(SCN)_2 + 2SCN + 2(C_2H_5)_2O = Sn(SCN)_4.2(C_2H_5)_2O .$$

Beim Aufbewahren in einer ganz trocknen Atmosphäre bleibt das Zinnrhodanid mehrere Wochen hindurch unverändert, nach längerer Zeit tritt jedoch Gelbfärbung ein.

C. Kupferrhodanür.

Kupferrhodanür wurde durch Fällen einer mit Ferrosulfat versetzten Lösung von Kupfersulfat durch Rhodan-

Digitized by Google

kalium, Auswaschen des Niederschlags mit Wasser und Trocknen desselben während etwa zwei Wochen im Vakuum über Schwefelsäure gewonnen. Als 12 g des weißen Rhodanürs, mit einer Lösung von Rhodan in Tetrachlorkohlenstoff, aus 8 g Brom in 150 ccm Solvens bereitet, übergossen wurden, färbte es sich sofort gräulich und nahm dann beim Umschütteln rasch eine *tiefschwarze* Farbe an. Nach 20stündigem Schütteln war die Lösung noch stark rhodanhaltig, sie wurde vom Niederschlag abgesogen, dieser mehrmals mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen und dann sofort in einen Vakuumexsiccator gebracht, wo er bis zum Verschwinden des Geruches nach Tetrachlorkohlenstoff aufbewahrt wurde. Sein Gewicht betrug 13,6 g. Das schwarze Reaktionsprodukt konnte durch die S. 225 angeführten Reaktionen als *Cuprirhodanid*, $Cu(SCN)_2$, charakterisiert werden.

Falls die Oxydation des Rhodanürs eine vollständige gewesen wäre, müßte die Gewichtsvermehrung desselben 5,8 g betragen haben; die tatsächliche betrug 1,6 g, wonach etwa $^1/_4$ des Rhodanürs in Rhodanid verwandelt worden war.

Die Oxydation des Kupferrhodanürs mit freiem Rhodan ist auch bei Gegenwart von *Wasser* durchzuführen. Wird nämlich eine Lösung von dem Rhodanür in einer konz. Wasserlösung von Rhodankalium mit einer Rhodanlösung durchgeschüttelt, färbt sie sich sofort intensiv schwarzbraun. Verwendet man für den Versuch eine sehr starke und mit Kupferrhodanür gesättigte Rhodankaliumlösung, und ist zudem die Rhodanlösung relativ konzentriert, so findet sogar Ausfällung von schwarzem *Kupferrhodanid* statt, woraus erhellt, daß die Oxydation in diesem Falle einen ansehnlichen Betrag erreicht.

IV. Rhodan und Wasser.

Wie schon die vorläufige Untersuchung des Rhodans ergab, sind die bei der Zersetzung des freien Rhodans mit Wasser entstehenden Produkte: *Rhodanwasserstoff, Schwefel-*

Digitized by Google

säure und *Cyanwasserstoff*. Besonders bemerkenswert ist das Auftreten von Schwefelsäure, da ja der Schwefel in den Rhodanverbindungen und demnach auch in dem freien Rhodan für bivalent anzusehen ist, und für die Überführung des zweiwertigen Schwefels in sechswertigen meistens kräftige Oxydationsmittel erforderlich sind.

Das freie Rhodan muß daher bei Gegenwart von Wasser als ein stark *oxydierendes* Agens wirken können; die Erklärung dafür liegt in der Tat sehr nahe, sie steckt schlechthin in der *Halogennatur* des freien Rhodans. Es muß nämlich für wahrscheinlich gehalten werden, daß Rhodan wie die echten Halogene eine Spaltung des Wassers im Sinne:

(1) $$(SCN)_2 + H_2O \rightarrow HSCN + HO.SCN$$

bewirken kann. Bei den Halogenen Brom und Jod führt dieser Vorgang sehr bald zu einem Gleichgewicht; die Mengen von Halogenwasserstoff, die tatsächlich gebildet werden, sind äußerst gering. Ein ähnliches Verhalten würde sicher auch bei der Einwirkung des Rhodans auf Wasser obwalten, wenn nicht in der Struktur des Rhodans die Voraussetzungen dafür gegeben wären, daß die Reaktion (1) *sekundäre* Vorgänge im Gefolge hat.

Die Versuche über das Verhalten des Rhodans gegen organische Stoffe lehrten, daß Rhodan als ein *Thiocyan*, dessen elektronegative Affinitätswirkungen vom Schwefelatom ausgehen, aufgefaßt werden muß. In dem nach Gleichung (1) gebildeten *Rhodanhydroxyd*, HO.SCN, muß deshalb der Sauerstoff an den bivalenten Schwefel gebunden sein und der Verbindung demnach die Struktur:

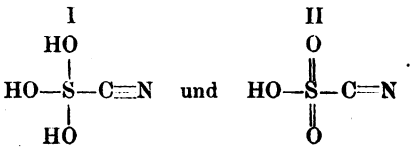
$$HO—S—C\equiv N$$

beigelegt werden. Allein die Verbindung zweiwertiger Schwefel–Sauerstoff ist eine recht fremdartige, die unmöglich stabil sein kann, sondern äußerst leicht weiter verwandelt werden muß.

Über die Art der Reaktionen, durch welche das *Hydroxylthiocyan* in *Schwefelsäure* und *Cyanwasserstoff* über-

Digitized by Google

geführt wird, ist a priori keine Entscheidung möglich, da aber dem Schwefel in der Verbindung HO—S—C≡N aller Wahrscheinlichkeit nach eine starke Neigung, in eine höhere Oxydationsstufe überzugehen, zukommt, dürften die zunächst einsetzenden Vorgänge in Anlagerung von Hydroxylen an das Schwefelatom bestehen, wodurch Verbindungen wie



sukzessiv entstehen. In den Verbindungen I und II, die den Charakter von *Säurecyaniden* haben, muß die Bindung zwischen Schwefel und Cyan locker sein und die Verbindungen leicht hydrolysiert werden können. Die Hydrolysenprodukte der Verbindung II sind Schwefelsäure und Cyanwasserstoff. Als Bruttoformel für die Zersetzung des freien Rhodans durch Wasser ergibt sich

(2) $$6SCN + 4H_2O = 5HSCN + H_2SO_4 + HCN .$$

Da ich noch nicht im Besitz einer zuverlässigen Methode bin, die Konzentration des freien Rhodans in Lösung zu ermitteln, ist die quantitative Prüfung obiger Gleichung noch nicht in Angriff genommen worden.

Für kleinere Rhodankonzentrationen ist jedoch ihre Gültigkeit neuerdings von Bjerrum und Kirschner[1]) dargelegt worden.

VI. Rhodan und Cyanide.

Im geschichtlichen Abschnitte sind drei Untersuchungen von Lassaigne, Linnemann und Schneider über eine Verbindung von der empirischen Formel $(CN)_3S$ erörtert worden. Diese wurde von den drei Forschern als *Cyansulfid* formuliert, kann aber ebenso gut als *Rhodancyan* aufgefaßt werden und stellt so eine dem Jod-

[1]) Vgl. Fußnote S. 221.

Digitized by Google

cyan J.CN völlig analoge Verbindung dar. Da letzteres durch Wechselwirkung von *Jod* und *Quecksilbercyanid* nach der Gleichung:

$$Hg(CN)_2 + 2J_2 = HgJ_2 + 2J.CN$$

entsteht, wurde versucht, das Cyansulfid aus Quecksilbercyanid und Rhodan nach der Gleichung

$$Hg(CN)_2 + 4SCN = Hg(SCN)_2 + 2NCS.CN$$

zu bereiten.

Eine absolut ätherische Rhodanlösung, aus 16 g Brom in 200 ccm Äther dargestellt, wurde einige Stunden mit 25 g fein pulverisiertem, ganz trocknem Quecksilbercyanid geschüttelt. Die $Hg(CN)_2$-Menge entsprach etwa dem Doppelten der theoretischen. Das schwere Krystallpulver verwandelte sich während des Umschüttelns zum Teil in einen relativ leichten, rein weißen Niederschlag. Nach etwa 8 Stunden wurde das Schütteln abgebrochen. Die ätherische Lösung, die kein freies Rhodan mehr enthielt, wurde vom Bodenkörper getrennt, letzterer mit Äther gewaschen und getrocknet. Der Überschuß an Quecksilbercyanid wurde mit Wasser entfernt und der Rückstand, der bei der Reaktion etwa gebildetes *Mercurirhodanid* enthalten mußte, mit Wasser ausgekocht. Beim Abkühlen schieden sich einige Gramm rein weißer Krystalle von Quecksilberrhodanid ab.

0,4282 g gaben 0,6307 $BaSO_4$.
0,3397 g „ 0,2481 HgS.

	Ber. für $Hg(SCN)_2$	Gef.
Hg	63,21	62,93
S	20,25	20,22

Zwecks Isolierung des in der Ätherlösung enthaltenen Produkts wurde diese durch Aufblasen eines kräftigen trocknen Luftstromes eingeengt. Als von der Flüssigkeit nur wenige Kubikzentimeter übrig waren, krystallisierte eine rein weiße Substanz rasch aus. Nach dem Eintrocknen bot der Rückstand den Anblick eines rein weißen krystallisierten Körpers, der die Augen sehr stark angriff. Sein Geruch erinnerte an denjenigen des

Digitized by Google

Jodcyans. Die Ausbeute betrug etwa 7 g; die theoretische von Cyansulfid berechnet sich zu 8,4 g.

Der so gewonnene Körper zeigte völlige Übereinstimmung mit dem von Linnemann und Schneider ausführlich untersuchten Cyansulfid. Er erwies sich als ungemein *flüchtig*. Zwischen zwei Uhrgläsern trat schon bei schwacher Erhitzung eine prachtvolle Sublimation ein, wobei an dem oberen Glase große rhombische Blätter sich absetzten. Nach Linnemann sublimiert das Cyansulfid schon zwischen 20 und 30° in rhombischen Blättern. Der Schmelzpunkt der Substanz wurde zu 62° (nach Linnemann 60—61°) ermittelt, über denselben erhitzt, verwandelte sich die Schmelze in einen festen, gelben Körper, wie es auch Linnemann beobachtete. Der Geruch und die irritierende Wirkung auf die Augen stehen in Übereinstimmung mit den Angaben Linnemanns und Schneiders.

I. 0,2652 g gaben 0,7214 $BaSO_4$ (Carius).
II. 0,1964 g „ 0,5393 „

	Ber. für $(CN)_2S$	Gef. I	Gef. II
S	38,13	37,35	37,70

Analyse II wurde mit einem im Kohlensäurestrom bei 60° sublimierten Präparat ausgeführt.

Daß beide Analysen etwas zu niedrig ausfielen, erklärt sich daraus, daß die Substanzröhrchen beim Zuschmelzen der Bombenröhre offen waren, was in Anbetracht der großen Flüchtigkeit des Cyansulfids kaum zulässig war.

Nach Schneider[1]) erleidet selbst das sublimierte Cyansulfid bei längerem Aufbewahren in einer ganz trocknen Atmosphäre Veränderung. Dasselbe Verhalten zeigte auch das von mir hergestellte Präparat; es blieb in einem Wägeglase im Exsiccator aufbewahrt, etwa eine Woche hindurch unverändert, fing aber dann an, sich gelb zu färben und verwandelte sich allmählich in

[1]) Journ. prakt. Chem. [2] 32, 198 (1885).

Digitized by Google

eine gelbbraune, völlig geruchlose und in organischen Flüssigkeiten unlösliche Substanz.

Wie sich aus später ausgeführten Versuchen ergab, reagiert das Rhodan in ähnlicher Weise wie mit Quecksilbercyanid auch mit *Silber-* und *Zinkcyanid.* Neben Äther wurde als Lösungsmittel auch *Schwefelkohlenstoff* verwandt.

VII. Rhodan und Stickoxyd.

I. Der erste meiner Versuche zur Herstellung des freien Rhodans wurde im Jahre 1907 vorgenommen. Zu diesem wurde ich durch den Gedanken geleitet, daß die auffallend große Übereinstimmung der meisten anorganischen Rhodanide mit den entsprechenden Jodiden hinsichtlich Löslichkeit und Neigung zur Komplexbildung, sowie eine etwa gleich große Neigung zum Zerfall, die einige von ihnen, wie die Cupri- und Thalliverbindungen zeigen, einer etwa gleich großen Elektroaffinität des Rhodans und Jods entsprechen mußte. Es erschien mir deshalb als wahrscheinlich, daß Rhodan und Jod durch etwa gleich starke Oxydationsmittel vom Ionenzustande in den elektrisch neutralen Zustand sich überführen lassen würden. Ein geeignetes Mittel glaubte ich in der *salpetrigen Säure* gefunden zu haben, die ja Jodwasserstoff zu Jod oxydiert, ohne dieses in meßbarem Betrage zu verändern.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte, ziemlich konzentrierte wäßrige Lösung von Rhodankalium wurde mit einer wäßrigen Lösung von Natriumnitrit versetzt. Es trat sofort eine *blutrote Färbung* auf, die so intensiv war, daß die Flüssigkeit undurchsichtig wurde. Zu gleicher Zeit begann eine äußerst lebhafte Entwicklung von *Stickoxyd.* Während der Gasentbindung nahm die Intensität der roten Färbung sehr rasch ab, und nach wenigen Minuten bot die Flüssigkeit nur einen schwach gelbbraunen Farbenton dar.

Um zu entscheiden, inwieweit diese Unbeständigkeit

Digitized by Google

der roten Substanz von einer Reaktion mit dem Wasser herrührte, wurde versucht, den farbigen Stoff mittels verschiedener organischer Solvenzien, wie Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Petroläther, Tetrachlorkohlenstoff u. a. der wäßrigen Lösung zu entziehen. Dabei konnte konstatiert werden, daß der rote Körper von den gesamten Flüssigkeiten in mehr oder weniger reichlicher Menge aufgenommen wurde. Die derart erhaltenen Lösungen, die ja, mit Ausnahme der ätherischen, keine nennenswerten Wassermengen enthielten, waren indessen ebensowenig wie die wäßrigen stabil, sondern auch in diesen fand eine lebhafte Entbindung von Stickoxyd statt, wobei die Farbenintensität schnell abnahm. In einigen Fällen wurde die Gasentwicklung so stark, daß die Flüssigkeit, wie in lebhaftem Kochen begriffen erschien.

Um die Stabilität der Lösungen zu erhöhen, wurde bei den nachfolgenden Synthesen des Körpers immer mit stark gekühlten Lösungen gearbeitet. Die Lösungen des Körpers in organischen Solvenzien wurden sofort nach dem Ausschütteln in Kältemischungen von Eis und Kochsalz getaucht, und in der Tat zeigten sie bei diesen Temperaturen eine entschieden erhöhte Beständigkeit. Die Entwicklung von Stickoxyd hörte fast vollständig auf, während halbstündiger Beobachtung der Farbe änderte sich deren Intensität kaum.

Aus dem Umstande, daß die rote Substanz in Lösung unter Stickoxydentwicklung zerfiel, wurde nun ersichtlich, daß sie mit dem gesuchten freien Rhodan nicht identisch sein konnte, sondern aus einer Stickoxydverbindung bestehen mußte.

Es wurde dies auch durch einen Versuch mit einer Lösung in Schwefelkohlenstoff bestätigt. Als nämlich diese mit einer starken Ferrosulfatlösung behandelt wurde, entfärbte sie sich rasch, während die letztere die schwarzbraune Farbe der Verbindungen von Stickoxyd mit Ferrosalzen sofort annahm. Ein Blindversuch ergab, daß die NO-Menge, die bei Ausschütteln einer angesäuerten

Digitized by Google

Nitritlösung mit Schwefelkohlenstoff von diesem aufgenommen wird, keineswegs eine Färbung der gleichen Intensität erregen kann. Bezüglich der zweiten Komponente der roten Verbindung lag es sehr nahe, diese für Rhodan zu halten. Ich hatte inzwischen die Gewinnung des freien Rhodans aufgefunden und u. a. seine oxydierenden Wirkungen auf Metalle und Kupferrhodanür beobachtet.

Wenn nun eine Verbindung von *Stickoxyd* und *Rhodan*, also ein dem Nitrosylchlorid analoges *Nitrosylrhodanid* vorlag, so mußte in Anbetracht der großen Leichtigkeit, womit Stickoxyd abgespalten wurde, die Rhodangruppe derselben imstande sein, chemische Wirkungen, denjenigen des freien Rhodans ähnlich, auszuüben. Dies war in der Tat der Fall. Als etwas trocknes Kupferrhodanür mit einer relativ starken Schwefelkohlenstofflösung der farbigen Substanz umgeschüttelt wurde, färbte sich das Rhodanür sofort *schwarz*, und zu gleicher Zeit wurde die anfänglich intensiv rote Lösung unter Gasentbindung fast *farblos*. Das schwarze Reaktionsprodukt lieferte die Reaktionen des *Cuprirhodanids*. Wurde dieselbe CS_2-Lösung mit metallischem Quecksilber geschüttelt, trat ebenfalls schnelle Entfärbung ein, während etwas *Quecksilberrhodanür* gebildet wurde.

Diese Versuche sprachen mithin dafür, *daß der rote Körper ein Nitrosylrhodanid* NO.SCN *sei*, das aus Rhodanwasserstoff und salpetriger Säure nach der Gleichung:

(1) $$HO.NO + HSCN = NO.SCN + H_2O$$

entstanden wäre. Bekanntlich werden die Nitrosylhalogenide durch Wasser nach der Gleichung:

$$NO.Hlg + H_2O = HO.NO + H.Hlg$$

hydrolysiert. Eine analoge Spaltung erleidet auch das Nitrosylrhodanid, das zwar von Wasser langsam zersetzt, aber von Alkalien unter sofortiger Entfärbung in Nitrit und Rhodanid zerlegt wird. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung tritt die Färbung, wie zu erwarten, sofort wieder auf.

Digitized by Google

Wie sich beim Durchforschen der Literatur herausstellte, war meine Beobachtung der Färbung, die salpetrige Säure in Rhodanwasserstofflösungen erregt, keineswegs neu. Schon im Jahre 1852 wurde dieselbe von einem französischen Chemiker Besnou[1]) beobachtet und später, im Jahre 1865 auch von dem Engländer E. W. Davy.[2]) Nach Besnou soll eine ähnliche rote Färbung auch entstehen, wenn Rhodanide mit Phosphorsäure, Wasserstoffperoxyd, Essigsäure u. a. behandelt werden, eine Angabe, die kaum der Widerlegung bedürftig ist. Von Davy wurde u. a. die Löslichkeit des roten Körpers in organischen Flüssigkeiten beobachtet und ferner die Unbeständigkeit dieser sowie der wäßrigen Lösungen konstatiert.

II. Um die Identität der roten Substanz definitiv sicherzustellen, wurde versucht, die Verbindung aus dem verhältnismäßig leicht zugänglichen *Nitrosylchlorid* zu gewinnen. Wenn letzteres, in einem indifferenten organischen Solvens wie Tetrachlorkohlenstoff gelöst, der Einwirkung eines Metallrhodanids wie AgSCN, ausgesetzt wurde, war ja eigentlich nur eine primäre Reaktion möglich, und zwar die durch folgende Gleichung versinnlichte:

(2) $$NO.Cl + AgSCN = NO.SCN + AgCl.$$

Nitrosylchlorid wurde durch Destillation von *Nitrosylschwefelsäure* mit trocknem Kochsalz hergestellt. Das gasförmige Chlorid entwich schon bei Wasserbadhitze und wurde in reinem Tetrachlorkohlenstoff aufgefangen. Die erhaltene Lösung enthielt etwa 2 Proz. NOCl. Es wurde nun zunächst eine Quantität der NOCl-Lösung bei Zimmertemperatur mit Rhodansilber in Überschuß behandelt.

Bei Umschütteln nahm die Flüssigkeit rasch eine dunkel *rotbraune* Farbe an, gleichzeitig setzte aber eine

[1]) J. 1852, 439.
[2]) Phil. Mag. [4] XXX, 228.

Digitized by Google

sehr lebhafte Entbindung von *Stickoxyd* ein, wodurch die Intensität der Färbung schnell abnahm.

Eine zweite Quantität der NOCl-Lösung wurde erst in Kältemischung von Eis und Kochsalz bis auf -17^0 abgekühlt, wonach Rhodansilber im Überschuß nach und nach unter regem Umschütteln eingetragen wurde. Auch in diesem Falle färbte sich die Lösung intensiv rotbraun, und als die Reaktion zu Ende gebracht war, war die Flüssigkeit bis zur Undurchsichtigkeit gefärbt. Allein die NO-Entwicklung blieb ganz aus, und bei nachherigem Aufbewahren der Lösung in einem Vakuumgefäß bei etwa -17^0, war während mehrerer Stunden keine Schwächung der Farbe zu bemerken. Die frisch hergestellte Lösung wurde auf *Chlor* geprüft, in der Tat waren kleine Mengen davon nachzuweisen. Ferner wurden an der Lösung die Proben mit *Kupferrhodanür* und *Ferrosulfat* ausgeführt. Dabei waren *Schwärzung* des ersteren und intensive *Braunfärbung* des Ferrosulfats zu bemerken. Wurde endlich die Lösung mit Natronlauge behandelt, so trat Entfärbung unter Rhodanid und Nitritbildung ein.

Die Ergebnisse dieser drei Versuche sprechen also dafür, daß die aus *Rhodanwasserstoff* und *salpetriger Säure* einerseits, *Nitrosylchlorid* nud *Rhodansilber* andrerseits erhaltenen rotbraunen Verbindungen *identisch* und als *Nitrosylrhodanid* anzusprechen waren.

III. Sobald eine nähere Kenntnis des *freien Rhodans* gewonnen worden war, bot sich eine Möglichkeit, das Nitrosylrhodanid nach einer dritten Methode, durch *Addition von Stickoxyd zu dem Rhodan* zu erhalten.

Ich habe bisher nur einen vorläufigen diesbezüglichen Versuch angestellt. Trocknes, durch Eis und Kochsalz gekühltes Stickoxyd wurde in eine etwa 1-n, ebenfalls durch Kältemischung gekühlte Rhodan-Schwefelkohlenstofflösung in lebhaftem Strom eingeleitet. Die Lösung färbte sich dabei rasch braunrot, wurde bald undurchsichtig, wonach die Farbenstärke wieder rasch abnahm. Nach Verlauf weniger Minuten war die Lösung

Digitized by Google

hell rotbraun gefärbt; bei andauerndem Einleiten von Stickoxyd blieb die Intensität der Farbe fast konstant.

Die vom Stickoxyd in der Rhodanlösung erregte Färbung zeigte völlig dieselbe Nuance wie die nach den zwei vorigen Methoden hergestellten, rotbraunen Lösungen, und da ihre Beständigkeit offenbar ebenso gering war, konnte auf die Identität der drei farbigen Produkte geschlossen werden.

Wenn Stickoxyd bei niedriger Temperatur auf Rhodan in Lösung einwirkt, spielt sich also zu einem gewissen Betrage der Vorgang

(3) $$NO + SCN \longrightarrow NO.SCN$$

ab.

Die Vorrichtung zum Abkühlen des Stickoxyds vor dem Eintreten in die Rhodanlösung war bei meinem Versuche nicht wirksam genug. Ich hege deshalb die Absicht, die Versuche unter Zuhilfenahme von kräftigeren Kältemischungen und komprimiertem Stickoxyd bei Gelegenheit weiter zu verfolgen.

Die Existenz einer leicht *dissoziierbaren*, stark *gefärbten* Verbindung von Rhodan und Stickoxyd erscheint mir als eine der interessantesten Äußerungen der *Halogennatur* des freien Rhodans.

Die Nitrosoverbindungen der echten Halogene sind bekanntlich tief gefärbte Verbindungen mit einer Neigung zu Dissoziation, die mit der Abschwächung des elektronegativen Charakters des Halogens ansteigt.

So ist das *Nitrosylchlorid*[1]) bei Erhitzen bis auf 700° beständig, das *Nitrosylbromid* hingegen nur bei Temperaturen unterhalb seines Siedepunktes — 2° stabil.[2]) Was endlich das *Nitrosyljodid* betrifft, so ist es bei gewöhnlicher Temperatur nicht einmal eines momentanen Daseins fähig, sondern zerfällt augenblicklich in Stickoxyd und Jod. Die Unterschiede der Nitrosylhalogenide hinsichtlich Stabilität sind also erheblich.

[1]) Sudborough u. Millar, Journ. chem. Soc. **59**, 73 (1891).
[2]) Landolt, diese Annalen **116**, 177 (1860).

Digitized by Google

Das *Nitrosylrhodanid* ist nun keineswegs bei $-2°$, welche Temperatur als obere Grenze des Existenzgebiets des Nitrosylbromids zu betrachten ist, beständig und muß demnach weniger stabil als dieses sein, es läßt sich somit ungezwungen seiner Stabilität nach zwischen Nitrosylbromid und Nitrosyljodid einreihen. Demzufolge sollte der elektronegative Charakter des freien Rhodans *schwächer* als derjenige des Broms, aber *stärker* als derjenige des Jods sein, was im besten Einklang mit dem verschiedenen Verhalten des Rhodans gegen Bromide und Jodide steht. Es wurde dieser Befund auch durch die Untersuchung von Bjerrum und Kirschner (vgl. S. 221) bestätigt, die das Normalpotential Rhodan/Rhodanion zu 0,769 Volt berechnen, während die entsprechenden Potentiale für Brom und Jod 1,09 bezw. 0,54 Volt sind.

VIII. Rhodan und Chlorwasserstoff.

I. Allgemeines.

Wie schon früher hervorgehoben wurde, ergaben die Untersuchungen über das Verhalten des freien Rhodans gegen einige organische Körper, daß Rhodan als ein echtes *Thiocyan* zu formulieren ist. Es erhebt sich dann die Frage, ob diesem Thiocyan die Nitrilstruktur I oder die Isonitrilstruktur II beizulegen ist.

I $\quad$ II

$-S-C\equiv N \qquad -S-N=C.$

Der Entscheidung darüber stehen keine besonderen Schwierigkeiten entgegen, man muß nur bedenken, daß freies Rhodan durch einfaches Verdrängen aus Metallrhodaniden mittels Chlor oder Brom entsteht. Eine Verbindung von der Struktur II kann nun unmöglich bei Vorhandensein von freiem Chlor oder Brom existenzfähig sein, das Halogen würde sich sofort an den ungesättigten, zweiwertigen Kohlenstoff addieren. Es kann daher dem freien Rhodan nicht die Struktur II zukommen, *weshalb ihm entschieden die Nitrilstruktur I beizulegen ist.*

Das in Lösung existierende *reaktive* Rhodan hat mit

Digitized by Google

größter Wahrscheinlichkeit dieselbe Molekulargröße wie das Jod unter den gleichen Bedingungen, weil sonst, wie es mir scheint, die überaus großen Reaktionsanalogien der beiden Stoffe schwer zu erklären wären. Das Jod ist nun in allen untersuchten organischen Solvenzien von der Molekulargröße J_2, weshalb das reaktive freie Rhodan demnach als *Dirhodan* $(SCN)_2$ in Lösung bestehen würde.

Der Entscheidung über die Molekulargröße des Rhodans durch kryoskopische oder ebullioskopische Messungen stehen zur Zeit gewisse Schwierigkeiten entgegen, da es noch nicht aufgeklärt ist, ob freies Rhodan bei der Einwirkung von Brom auf Rhodanide bei variabler Bromkonzentration zu *ganz quantitativem* Betrage sich bildet, und die Ermittlung der Konzentration einer Rhodanlösung demnach nicht mit der gewünschten Zuverlässigkeit ausgeführt werden kann. Allein ohne eine exakte Kenntnis der Rhodankonzentration und eine möglichst verfeinerte Meßmethodik sind keine sicheren Schlüsse über den Molekularzustand des Rhodans aus den Versuchsergebnissen möglich, weil für das Dirhodan $(SCN)_2$ nicht nur eine Assoziation zu höheren Molekülgattungen — eine solche wird durch die große Neigung des Rhodans zur Polymerisation in Lösung sehr wahrscheinlich — sondern auch Dissoziation möglich ist. Ich habe es deshalb für ziemlich nutzlos gehalten, auf dem jetzigen Stand der Untersuchung Molekulargewichtsbestimmungen mit den üblichen Hilfsmitteln auszuführen.

Indessen erscheint es mir als nicht ganz ausgeschlossen, daß durch eingehendere Studien der Gleichgewichte zwischen Rhodan und Jod Auskunft über den Molekularzustand des Rhodans zu gewinnen ist.

In dem in den Rhodanlösungen zweifellos existierenden Dirhodan müssen die *Schwefelatome* miteinander einfach verbunden sein, wodurch das Rhodan sich als ein *Cyandisulfid* von der Struktur

$$N{\equiv}C{-}S{-}S{-}C{\equiv}N$$

Digitized by Google

darstellt. Dieses enthält zwei normale Cyanradikale, und es ließ sich daher vermuten, daß freies Rhodan eben wie die organischen Cyanide, die *Nitrile*, mit verschiedenen anorganischen Agenzien additionelle Verbindungen liefern würde. Bei diesbezüglichen Versuchen konnten selbstverständlich nur solche Agenzien zur Verwendung gelangen, gegen welche das Rhodan nicht seine Halogeneigenschaften betätigen könnte. Ich habe von derartigen Reaktionen bisher lediglich die Einwirkung von *Chlorwasserstoff* auf das Rhodan etwas eingehender studiert, und es werden im folgenden die dabei gewonnenen Resultate mitgeteilt.

Die organischen Nitrile addieren leicht Chlorwasserstoff, dabei teils in *Imidchloride* R.CCl=NH, teils in *Amidchloride* $R.CCl_2.NH_2$ übergehend.

Die *Amidchloride* sind wenig beständig und deshalb nur unter bestimmten Bedingungen erhältlich. Das dem *Propionitril* entsprechende Amidchlorid entsteht z. B. nur bei Temperaturen unterhalb -10^0.[1]) Auch die *Imidchloride* sind leicht zersetzlich und spalten ihren Chlorwasserstoff beim Erhitzen ab, wobei das Nitril zurückgebildet wird.

Bei den entsprechenden Brom- und Jodverbindungen sind die Stabilitätsverhältnisse die entgegengesetzten, indem die *Amidbromide* und *-Jodide* ziemlich leicht zu erhalten sind, nicht aber die *Imidverbindungen.*

Ich hielt es deshalb für wahrscheinlich, daß die Anlagerung von Chlorwasserstoff an das freie Rhodan, wenn eine solche überhaupt stattfände, zu einem den *Imidchloriden* entsprechenden Produkt von der empirischen Formel $(SCN)_2.2HCl$ führen würde.

II. Experimentelles.

A. Vorversuche.

Die ersten Versuche über das Verhalten des Rhodans zu Chlorwasserstoff wurden derart angestellt, daß trockner

[1] Schwarze, Journ. prakt. Chem. [2] 42, 7 (1890).

Digitized by Google

Chlorwasserstoff in ziemlich starke, etwa 1-n Rhodanlösungen, die mit Eiswasser gekühlt wurden, eingeleitet wurde. Als Lösungsmittel gelangten *Schwefelkohlenstoff*, *absoluter Äther* und *Tetrachlorkohlenstoff* zur Verwendung. In sämtlichen Lösungen wurden bei Einleiten von Chlorwasserstoff feinkrystallinische Substanzen ausgeschieden. Die Geschwindigkeit des Ausfällens war in Schwefel- und Tetrachlorkohlenstoff beträchtlich größer als in Äther, ebenso die Ausbeuten an Substanz. In ersteren wurden nämlich aus 5,8 g Rhodan etwa 5 g Substanz erhalten, während in Äther die Ausbeute aus 11,6 g nur 3 g betrug. Wie sich aus später angestellten Versuchen mit Rhodanlösungen in *Chloroform* und *Benzol* ergab, schließen sich diese den CS_2- und CCl_4-Lösungen in ihrem Verhalten gegenüber Chlorwasserstoff an.

Die ausgefällten krystallinischen Produkte waren mit gelben amorphen Körpern gemengt, das aus Äther abgeschiedene jedoch weniger als die übrigen, weshalb dieses der Analyse unterworfen wurde.

Die für Chlor, Schwefel und Stickstoff ermittelten Prozentzahlen stimmten leidlich mit den für die Verbindung $(SCN)_2.2HCl$ berechneten überein.

Da die Additionsprodukte in allen Solvenzien, von denen sie nicht zersetzt wurden, sehr schwerlöslich waren, erschien es völlig aussichtslos, sie durch Krystallisation rein darstellen zu können, und es blieb mir deshalb nichts anderes übrig, als die Darstellungsweise abzuändern. Die bisher gebrauchte hatte den Nachteil, geraume Zeit, mehrere Stunden zu verlangen. Es ließ sich jedoch denken, daß, wenn in irgend einer Weise die Dauer der Reaktion abgekürzt werden konnte, die Bildung der Nebenprodukte wesentlich zurückgedrängt, vielleicht gänzlich verhindert werden könnte.

Ich führte daher in das Verfahren die Modifikation ein, daß das Solvens erst mit Chlorwasserstoff gesättigt und dann diese Lösung mit der Rhodanlösung vermischt wurde.

Digitized by Google

Als Lösungsmittel wurde bei diesen Versuchen lediglich *absoluter Äther* verwendet, aus dem ja das reinste Produkt zu gewinnen war.

B. Darstellung der Verbindungen $(SCN)_2.2HCl$ *und* $(SCN)_2.HCl$.

Eine Lösung von Rhodan in absolutem Äther, aus 16 g Brom in 200 ccm Solvens bereitet, wurde unter Kühlung mit Eiswasser mit einer 20prozentigen absolut ätherischen Chlorwasserstofflösung gemischt.

Die Mischungsflüssigkeit färbte sich sofort gelb und fing fast augenblicklich an, sich zu trüben. Nach wenigen Augenblicken setzte die Ausscheidung einer rein weißen krystallinischen Substanz ein, und nach Verlauf einiger Minuten hatten sich einige Gramm derselben am Boden des Gefäßes angesammelt. Die Lösung blieb etwa eine Stunde bei Zimmerwärme stehen, wobei das Aussehen des Niederschlags keine Veränderung erlitt. Die Mutterlauge wurde dann abgegossen, der Bodenkörper zweimal durch Dekantieren mit ätherischem Chlorwasserstoff gewaschen, danach auf ein Saugfilter gebracht und nochmals mit ätherischem Chlorwasserstoff gewaschen. Der Äther und der Chlorwasserstoff wurden endlich durch einen trocknen Luftstrom vertrieben.

Die immer noch rein weiße Substanz wurde in ein größeres Wägeglas eingeschlossen und im Exsiccator aufbewahrt. Ausbeute etwa 2 g.

I. 0,1773 g gaben 0,2634 AgCl und 0,4371 $BaSO_4$.
0,1825 g „ 0,0875 CO_2 und 0,0227 H_2O.
0,1668 g „ 21,7 ccm Stickgas bei 19° u. 765 mm Druck.

Ein zweites Präparat aus derselben Rhodanmenge, aber in 2n-Lösung bereitet, wobei die Ausbeute ebenfalls 2 g betrug, lieferte die folgenden Zahlen:

II. 0,2182 g gaben 0,3242 AgCl und 0,5336 $BaSO_4$.
0,1732 g „ 0,0820 CO_2 und 0,0208 H_2O.
0,1447 g „ 18,9 ccm Stickgas bei 20° u. 757 mm Druck.

Digitized by Google

	Ber. für $(SCN)_2.2HCl$	Gef. I	Gef. II
Cl	37,45	36,73	36,74
S	33,87	33,85	33,58
C	12,69	13,07	12,91
H	1,06	1,39	1,34
N	14,80	15,31	15,16

In dem weißen krystallinischen Körper lag also *eine Verbindung des Rhodans mit Chlorwasserstoff von der Zusammensetzung* $(SCN)_2.2HCl$ *vor.* Beim Erhitzen im Kapillarrohr bleibt die Substanz bis über 100° unverändert, färbt sich bei gesteigerter Temperatur gelb und geht dann allmählich ohne zu schmelzen in ein braunes Produkt über. Wie schon bemerkt, ist die Verbindung in den gewöhnlichen organischen Solvenzien wie Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol u. a. sehr schwerlöslich; mit Wasser tritt Zersetzung ein, ein Vorgang, der später eingehender besprochen wird.

Vor Feuchtigkeit geschützt, ist die Verbindung, wie es scheint, unbegrenzt haltbar.

Die stark HCl-haltige, ätherische Mutterlauge der Verbindung $(SCN)_2.2HCl$, in der kein freies Rhodan nachzuweisen war, wurde im Vakuum bei Zimmerwärme bis zur völligen Trockenheit eingedampft: es blieben dann etwa 5 g einer übelriechenden, gelbgefärbten Krystallmasse übrig. Die Substanz wurde mehrmals aus Äther umkrystallisiert, woraus sie in Prismen oder Tafeln von rhombischem Habitus anschoß. Es wurden zuletzt hell blaßgelbe Krystalle erhalten, die völlig geruchlos waren und bei 69—70° schmolzen.

0,1677 g gaben 0,1566 AgCl und 0,5207 $BaSO_4$.
0,1553 g „ 0,1460 „ „ 0,4822 „
0,1902 g „ 0,1105 CO_2 und 0,0080 H_2O.
0,1446 g „ 22,2 ccm Stickgas bei 20° u. 769 mm Druck.

	Ber. für $(SCN)_2HCl$	Gef. I	Gef. II
Cl	23,22	23,09	23,24
S	42,00	42,63	42,63
C	15,72	15,84	—
H	0,66	0,47	—
N	18,35	18,10	—

Digitized by Google

Der Körper vom Schmelzpunkt 69—70° stellte also ebenfalls eine Additionsverbindung von Rhodan und Chlorwasserstoff, aber von der Zusammensetzung $(SCN)_2HCl$, *dar.*

Im Gegensatz zu dem Körper $(SCN)_2.2HCl$ ist $(SCN)_2HCl$ in den verschiedensten organischen Flüssigkeiten leicht löslich. Dem Wasser gegenüber verhält es sich ganz indifferent; bei kurzdauerndem Erhitzen damit schmilzt es, scheint aber keine weitere Veränderung zu erleiden.

Von erheblichem Interesse ist, daß in *Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform* und *Benzol* keine nachweisbaren Mengen vom Körper $(SCN)_2HCl$ gebildet werden. Es scheint also, als ob die Anwesenheit von *Äther* für dessen Entstehen erforderlich sei.

Behandelt man die „Rhodanhydrochloride" mit sehr stark *sauren Jodidlösungen* (Mischungen von gepulvertem Jodkalium und mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnter konz. Schwefelsäure), tritt sofort reichliche Abscheidung von freiem Jod ein. Gegen *neutrale* Jodidlösungen verhält sich $(SCN)_2HCl$ ganz indifferent, wenigstens bei Zimmerwärme, während $(SCN)_2.2HCl$ eine gelbe bis braungelbe Färbung durch Jod hervorbringt.

Die Bildung von freiem Jod in den sauren Jodidlösungen erklärt sich somit als eine Reduktion der Rhodanhydrochloride durch Jodwasserstoff, wobei ja aus letzterem freies Jod entstehen muß.

C. Einwirkung von Wasser auf die Verbindung $(SCN)_2.2HCl$.

Wenn reines $(SCN)_2.2HCl$ mit einer kleineren Menge Wasser behandelt wird, wandelt sich der rein weiße Körper in eine blaßgelbe, deutlich krystallinische Substanz um. In heißem Wasser ist diese leicht löslich und wird beim Abkühlen der gesättigten Lösung als hellgelbe Blätter oder flache Nadeln von rhombischem Habitus ausgeschieden. Die Krystalle wurden mit ein wenig kaltem Wasser gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Digitized by Google

0,2078 g gaben kein AgCl und 0,7282 $BaSO_4$.
0,1411 g „ 24,6 ccm Stickgas bei 18,5° und 770 mm Druck.
0,1590 g „ 0,1031 CO_2 und 0,0229 H_2O.

	Ber. für $(SCN)_2H_2O$	Gef.
S	47,80	48,12
C	17,88	17,68
H	1,50	1,61
N	20,86	20,68

Die Zusammensetzung der gelben krystallisierten Substanz entspricht also der Formel $(SCN)_2H_2O$, *wodurch sie sich als ein Hydrat des freien Rhodans darstellt.* Dieses ist somit aus dem Körper $(SCN)_2.2HCl$ durch Hydrolyse nach der Gleichung:

$$(SCN)_2.2HCl + H_2O = (SCN)_2H_2O + 2HCl$$

gebildet worden.

Beim Erhitzen im Kapillarrohr verhält sich die Verbindung $(SCN)_2H_2O$ eben wie $(SCN)_2.2HCl$, sie wird ohne zu schmelzen zersetzt. In organischen Solvenzien ist sie eben wie diese unlöslich, in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer, in heißem leicht löslich. Die wäßrigen Lösungen liefern mit Silber- und Merkurosalzen blaßgelb Niederschläge, die in verdünnter Salpetersäure unlöslich sind.

In sauren Jodidlösungen bewirkt das Rhodanhydrat im Gegensatz zu den Rhodanhydrochloriden keine momentane Jodabscheidung.

III. Über die Struktur der neuen Verbindungen.

Die Versuche über das Verhalten des freien Rhodans zum Chlorwasserstoff ergaben, daß in *absolutem Äther* Rhodan mit Chlorwasserstoff *zwei* additionelle Verbindungen gibt, während in den übrigen gebrauchten Solvenzien nur eine, und zwar die Verbindung $(SCN)_2.2HCl$, gebildet wird, ferner, daß *Rhodandihydrochlorid* durch hydrolytische Wirkung des Wassers in eine *wasserlösliche* Substanz $(SCN)_2H_2O$ übergeführt wird.

Es wurde schon früher (S. 306) bemerkt, daß bei einer Addition von Chlorwasserstoff an das freie Rhodan der

Digitized by Google

zu erwartende Körper den Charakter eines *Imidchlorids* haben sollte, und es wurden daher die folgenden Strukturen zunächst in Betracht gezogen:

I $NH{=}CCl{-}S{-}S{-}CCl{=}NH$ $= (SCN)_2 . 2HCl$

II $N{\equiv}C{-}S{-}S{-}CCl{=}NH$ $= (SCN)_2HCl$

III $N{\equiv}C{-}S{-}S{-}C.OH{=}NH$ oder $N{\equiv}C{-}S{-}S{-}CO.NH_2 = (SCN)_2H_2O$.

Es stellte sich aber sogleich heraus, daß die Formeln II und III unmöglich den fraglichen Verbindungen beigelegt werden konnten, da Körper von diesen Strukturen unbedingt mit Wasser *Rhodanwasserstoff* und wahrscheinlich auch freien *Schwefel* liefern mußten, die Verbindungen $(SCN)_2HCl$ und $(SCN)_2H_2O$ aber tatsächlich von Wasser nicht verändert werden. Allein die Formeln II und III stellen die einzigen einigermaßen plausiblen Strukturen mit *offenen* Atomketten dar, und ich wurde deshalb zu der Ansicht geführt, daß die fraglichen Körper *cyclische* Gebilde seien. Dasselbe sollte dann auch für das *Dihydrochlorid*, die Muttersubstanz des Rhodanhydrats gelten.

Eine Richtlinie beim Suchen nach geeigneten heterocyclischen Strukturen für die drei Verbindungen lieferten zwei Versuche mit dem Körper $(SCN)_2H_2O$.

Als ich zwecks Entscheidung darüber, ob der Verbindung Säurecharakter zukäme, sie mit Natronlauge behandelte, wurde sofort freier Schwefel abgeschieden. Beim Erwärmen mit der alkalischen Flüssigkeit löste sich der Schwefel wieder auf.

Bei Behandeln des Rhodanhydrats mit einer wäßrigen Cyankaliumlösung trat glatte Auflösung ein, nach Ansäuern waren in der Lösung erhebliche Quantitäten von *Rhodanwasserstoff* nachzuweisen.

Diese beiden Reaktionen, von denen besonders erstere mir als höchst bemerkenswert erschien, gibt noch eine heterocyclische Verbindung, die zu Rhodanwasserstoff in enger genetischer Beziehung steht, nämlich die sogenannte

Digitized by Google

Persulfocyansäure, auch *Xanthanwasserstoff* genannt, von der empirischen Formel $(SCN)_2H_2S$.

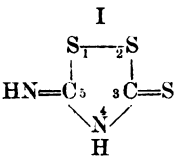
Diese seit lange her bekannte Verbindung — sie wurde von Wöhler entdeckt — entsteht bei freiwilliger Zersetzung des Rhodanwasserstoffs in konz. wäßriger Lösung:

$$3HSCN = HCN + H_2S_3C_2N_2.$$

Xanthanwasserstoff krystallisiert in goldgelben Nadeln, schmilzt nicht ohne Zersetzung, ist in Wasser und Alkohol schwer löslich, in Eisessig etwas leichter löslich.

Seine Struktur ist von Hantzsch und Wolvekamp[1]) völlig aufgeklärt worden, die Verbindung ist als *5-Imido-3-thiocarbonyl-4,5-dihydro-1,2,4-dithioazol* oder kürzer als *Thiocarbimidodithioazolidin* zu formulieren (Formel I). Wie

I



das Rhodanhydrat spaltet Xanthanwasserstoff bei Behandlung mit Natron- oder Kalilauge Schwefel ab. Dabei wird der heterocyclische Ring gesprengt, und ein Alkalisalz der sogenannten *Dithiocyansäure* von der Zusammensetzung $H_2S_2C_2N_2$ gebildet. Die Dithiocyanate haben die Struktur

$$N{\equiv}C{-}N{=}C\begin{matrix}S{-}Me\\S{-}Me\end{matrix},$$

was sich aus ihrer Synthese aus *Cyanamid* und *Schwefelkohlenstoff* in alkalischer Lösung ergibt (Hantzsch a. a. O.).

Die alkalische Lösung von Dithiocyansäure nimmt indessen den abgeschiedenen Schwefel allmählich wieder auf und liefert, einen neuen 5gliedrigen Ring schließend, das Alkalisalz einer mit Xanthanwasserstoff isomeren Säure.

Vergleicht man die empirischen Formeln des *Rhodanhydrats* und des *Xanthanwasserstoffs*, so wird ersichtlich,

[1]) Diese Annalen **331**, 271 (1904).

Digitized by Google

daß diese analog sind; der Sauerstoff im ersteren ist im letzteren lediglich gegen Schwefel vertauscht.

Dieser Umstand im Verein mit den soeben besprochenen Reaktionsanalogien führte mich auf den Gedanken, daß beide Verbindungen vielleicht *von demselben strukturellen Bau seien.* Um für diese Ansicht eine experimentelle Grundlage zu schaffen, wurde die Einwirkung von Alkalien auf das Rhodanhydrat etwas genauer untersucht. Wie soeben erwähnt, werden bei der Zersetzung des *Xanthanwasserstoffs* durch Alkalien außer freiem Schwefel Alkalisalze der *Dithiocyansäure* gebildet. Ex analogia sollten dann aus dem *Rhodanhydrat* unter den gleichen Bedingungen Salze einer Säure $H_2OSC_2N_2$ entstehen. Die Isolierung des *Kaliumdithiocyanats* aus der durch Zersetzen des Xanthanwasserstoffs mit Kalilauge erhaltenen Lösung geschieht nach Hantzsch[1]) durch Fällen mit Alkohol, die Substanz wird dabei zunächst ölig abgeschieden, erstarrt aber beim Stehen oder nötigenfalls beim Digerieren mit Alkohol zu einer weißen Krystallmasse, die fast reines Kaliumdithiocyanat darstellt.

Das gleiche Verfahren wurde für die Isolierung des Salzes $K_2OSC_2N_2$ angewandt.

Herstellung der Verbindung $K_2OSC_2N_2$.

6 g Rhodanhydrat, aus rohem Rhodandihydrochlorid gewonnen, wurden unter Eiskühlung mit einer Lösung von 5,5 g Kaliumhydroxyd in 15 ccm Wasser behandelt.

Ein gelblich weißer Niederschlag von Schwefel entstand sofort, er wurde von der alkalischen Flüssigkeit abfiltriert und zu dieser eine größere Quantität Alkohol gegossen. Dabei wurde eine schwere, fast farblose Flüssigkeit ausgeschieden, die nach zweimaligem Digerieren mit Alkohol zu einer weißen Krystallmasse erstarrte. Diese wurde einige Zeit mit der alkoholischen Flüssigkeit digeriert, alsdann abfiltriert, mit Alkohol

[1]) Diese Annalen **331**, 284 (1904).

Digitized by Google

gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute 5,2 g. Bei der Analyse wurden lediglich Kalium- und Schwefelbestimmungen ausgeführt. Erstere geschah durch Überführung der Substanz in Kaliumsulfat nach vorhergehender Oxydation mit Salpetersäure, letztere nach Carius.

0,3265 g gaben 0,4286 $BaSO_4$.
0,3720 g „ 0,3544 K_2SO_4.

	Ber. für $K_2OSC_2N_2$	Gef.
S	17,97	18,02
K	43,90	42,78

Bei der Zersetzung des Rhodanhydrats mit Kalilauge wird also ein Kalisalz erhalten, *dem eine dem Kaliumdithiocyanat analoge empirische Formel beigelegt werden muß.* Daß beide Stoffe auch in struktureller Hinsicht analog sind, ergibt sich daraus, daß beide in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid dieselbe *schwarzbraune* rasch vorübergehende Färbung liefern.

Die wäßrige Lösung von *Kaliumdithiocyanat* löst erhebliche Mengen *Schwefel.* Dasselbe gilt auch von dem Körper $K_2OSC_2N_2$, und zwar ist dessen Lösungsvermögen erheblich größer bei Siedehitze als bei Zimmerwärme. Die heiß gesättigte Lösung ist *braungelb*; bei Abkühlen wird reichlich Schwefel ausgeschieden und zugleich die Farbe der Lösung stark abgeschwächt.

Wie schon erwähnt, ist das Kaliumdithiocyanat als *cyanamidodithiokohlensaures Kalium* erkannt worden. Die Verbindung $K_2OSC_2N_2$ muß demnach als *cyanamidothiokohlensaures Kalium* formuliert und ihr also die Struktur:

$$N{\equiv}C{-}N{=}C{<}\begin{matrix}O{-}K\\S{-}K\end{matrix}$$

beigelegt werden.

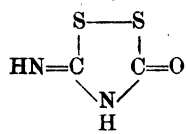
Daraus kann weiter gefolgert werden, daß Xanthanwasserstoff und das Rhodanhydrat gleichartig gebaut sind, und letzteres als *Carbimidodithioazolidin* formuliert werden muß (Formel II).

Da das Rhodanhydrat aus dem *Rhodandihydrochlorid* durch Hydrolyse entsteht, so könnte offenbar für das

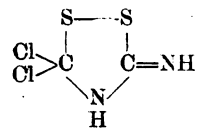
Digitized by Google

Hydrochlorid die Struktur III abgeleitet werden, nach welcher die Verbindung sich als *Dichlorimidodithioazolidin* darstellt.

II



III

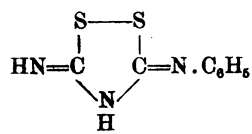


Die leichte Beweglichkeit der Chloratome im Rhodandihydrochlorid, die sich u. a. in dessen Reaktion mit Wasser kundgibt, versprach, daß Derivate davon verhältnismäßig leicht zu erhalten seien. So ließ sich z. B. voraussehen, daß eine Reaktion des Dihydrochlorids mit *Anilin* im Sinne:

$$(SCN)_2.2HCl + NH_2.C_6H_5 = (SCN)_2H_2N.C_6H_5 + 2HCl$$

sich abspielen könnte. Eine Substanz von entsprechender empirischer Formel ist aber schon bekannt, es ist das sogenannte *Thiuret*, dessen Struktur durch die Arbeiten Fromms[1]) aufgeklärt worden ist. Seine Konstitution wird durch Formel A wiedergegeben, es ist demnach als *Phenyldiimidodithioazolidin* aufzufassen.

A



Somit stellt das Thiuret gerade das bei der Einwirkung des Anilins auf die Verbindung III zu erwartende Produkt dar, und es bot sich dadurch eine Möglichkeit, die für das *Rhodandihydrochlorid* abgeleitete Formel III in einfacher Weise zu erhärten.

Da das einfache Thiuret nicht ganz leicht als wohldefinierte Verbindung zu erhalten ist, wurden die Versuche auf die Herstellung von dessen Halogensalzen eingerichtet, Verbindungen von scharfen Schmelz- oder

[1]) Diese Annalen 275, 20 (1893).

Digitized by Google

Zersetzungspunkten, die mit Wasser oder Alkohol krystallisieren.

Einwirkung von Anilin auf die Verbindung $(SCN)_2.2HCl$.

Zu etwa 12 g rohem Rhodandihydrochlorid, in Benzol suspendiert, wurden 10 g Anilin gegossen und das Ganze kräftig umgeschüttelt. Anfänglich war keine Einwirkung des Anilins zu bemerken, nach kurzer Zeit setzte aber die Reaktion unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein. Das Gemisch wurde nun rasch dickflüssig, weshalb mit Benzol verdünnt wurde. Nach etwa 12stündigem Stehen wurde das schmutzig gelbweiße, feste Reaktionsprodukt von der Benzollösung getrennt und mit Benzol gewaschen. Ausbeute etwa 19 g. Die Substanz wurde aus verdünnter Salzsäure krystallisiert, woraus sie in kleinen glänzenden, blaßgelben Schuppen anschoß. Ausbeute etwa 13 g.

0,2124 g gaben 0,3350 $BaSO_4$ und 0,1048 AgCl.

Ber. für $(SCN)_2NH_2C_6H_5.HCl + 3H_2O$		Gef.
S	21,40	21,66
Cl	11,83	12,20

Die ermittelten Prozentzahlen entsprechen einem *Thiuret-hydrochlorid mit 3 Molekülen Krystallwasser.* Das in anderer Weise gewonnene Thiurethydrochlorid krystallisiert tatsächlich mit 3 Wasser.

Es wurde nun ein Teil des Hydrochlorids aus Alkohol krystallisiert. Aus der heiß gesättigten Lösung schieden sich beim Abkühlen blaßgelbe Nadeln aus, die bei 214° unter Zersetzung schmolzen.

0,2104 g gaben 0,4015 $BaSO_4$ und 0,1208 AgCl.

Ber. für $(SCN)_2NH_2C_6H_5.HCl$		Gef.
S	26,10	26,20
Cl	14,43	14,20

Nach Fromm[1]) soll das salzsaure Thiuret aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallalkohol krystallisieren und ebenfalls bei 214° schmelzen.

Das von mir erhaltene Salz war offenbar alkoholfrei,

[1]) Diese Annalen 275, 46 (1893).

Digitized by Google

was höchstwahrscheinlich dem Umstande zuzuschreiben ist, daß die Krystallisation durch rasches Abkühlen der heiß gesättigten Lösung erfolgte.

Es wurde ferner ein Teil des aus Chlorwasserstoff krystallisierten Hydrochlorids in das *Hydrojodid* übergeführt.

Zu diesem Zweck wurde das Chlorid mit verdünntem Ammoniak zerlegt und die freigemachte Base alsdann mit wäßrigem Jodwasserstoff digeriert. Das dabei erhaltene Salz wurde zunächst aus Wasser, dann aus Alkohol krystallisiert, aus letzterem Solvens wurde es in großen, hellgelben Prismen erhalten, die bei 104° unter Zersetzung schmolzen.

0,2654 g gaben 0,3276 $BaSO_4$ und 0,1630 AgJ.

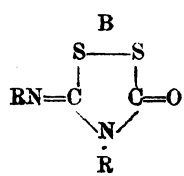
Ber. für $(SCN)_2NH_2C_6H_5.HJ + C_2H_5OH$	Gef.
S 16,73	16,95
J 33,13	33,20

Nach Fromm (a. a. O.) krystallisiert *Thiurethydrojodid* aus Alkohol mit 1 Mol. von dem Lösungsmittel, und diese Verbindung schmilzt bei 104°.

Es wird also bei der Einwirkung von Anilin in Benzollösung auf Rhodandihydrochlorid Thiuret oder vielmehr dessen Hydrochlorid gebildet, weshalb die für das *Rhodandihydrochlorid* abgeleitete Formel III als festgelegt angesehen werden muß, und der Körper sich als *Dichlorimidodithioazolidin* darstellt.

Dadurch ist auch ein neuer Beleg für die Struktur II des *Rhodanhydrats* erbracht.

Es möge kurz hervorgehoben werden, daß Derivate von der Verbindung II, also von dem Rhodanhydrat bekannt sind, nämlich die von Freund entdeckten *Senf-*



Digitized by Google

öloxyde. Diese haben nach Hantzsch[1]) die Struktur B. Da die Senföloxyde aus den *Senfölchloriden*, Verbindungen, die durch Chloraddition an die Senföle erhältlich sind und die empirische Formel $(RNCS)_2Cl_2$ haben, durch Hydrolyse entstehen, erscheint es wahrscheinlich, daß die *Senfölchloride* von dem Körper III, also von dem *Rhodandihydrochlorid* abzuleiten sind.

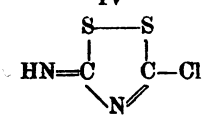
Es erübrigt nun, die Struktur der Verbindung $(SCN)_2HCl$ etwas näher zu besprechen.

Es soll aber sogleich zugestanden werden, daß bisher keine experimentellen Tatsachen erbracht worden sind, die entschieden auf eine bestimmte Struktur des Körpers hinweisen.

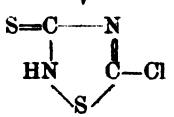
Schon früher (S. 312) wurde betont, daß *Rhodanmonohydrochlorid* keine Verbindung mit *offener* Atomkette darstellen kann, sondern *cyclisch* gebaut sein muß.

In Anbetracht der großen Leichtigkeit, womit fünfgliedrige cyclische Verbindungen entstehen, erscheint es mir ferner als wahrscheinlich, daß die Verbindung einen fünfgliedrigen Ring enthält. Die möglichen Strukturformeln sind in diesem Falle, wenn von zwei mit Kohlenstoff—Kohlenstoff- bzw. Stickstoff—Stickstoffbindungen im Ringe, die nicht in Betracht zu ziehen sind, abgesehen wird, *drei*, und zwar die durch IV, V und VI veranschaulichten.

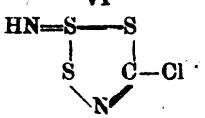
IV



V



VI



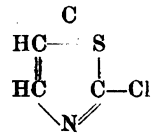
Verbindungen von dieser Struktur können in ihrem chemischen Charakter nicht sehr verschieden sein, namentlich muß das Chloratom in ihnen gleichartige Funktion haben.

Von bisher bekannten heterocyclischen Verbindungen schließt sich das *μ-Chlorthiazol*, seinem Bau nach, diesen

[1]) Diese Annalen **331**, 279 (1904).

Digitized by Google

Verbindungen am nächsten an (Formel C). In diesem ist das Chlor, gerade wie in der Verbindung $(SCN)_2HCl$, relativ fest gebunden; das Chlorthiazol wird beim Reinigen mit Wasserdampf destilliert.



Von den Formeln IV, V und VI muß der ersten der Vorzug gegeben werden, und zwar weil diese eine Schwefel-Schwefel-Bindung enthält.

Eben wie das Dihydrochlorid, für welches die Existenz der Schwefel-Schwefel-Bindung bewiesen wurde, entsteht ja das Monohydrochlorid aus dem freien Rhodan durch Anlagerung von Chlorwasserstoff, und für das Rhodan ist die Disulfidformel zur Genüge erhärtet worden. Nach Formel IV (auch nach VI) würde also das Monohydrochlorid gerade wie das Dichlorid und das Rhodanhydrat ein *Dithioazolderivat* sein, und zwar *Chlorimidodithioazol.*

Wenn man der Verbindung $(SCN)_2HCl$ die Struktur IV zuerkennt, läßt sich das Entstehen der beiden Rhodanhydrochloride aus dem freien Rhodan in sehr einfacher Weise interpretieren.

Es lagern sich zunächst 2 Mol. Chlorwasserstoff an das Dirhodan an, wodurch letzteres in ein *Diimidchlorid* von der Struktur:

$$\overset{1}{H}N{=}\overset{2}{C}Cl{-}\overset{3}{S}{-}\overset{4}{S}{-}\overset{5}{C}Cl{=}\overset{6}{N}H$$

übergeführt wird. Dieses Imidchlorid erleidet alsdann nach zweierlei Richtungen hin weitere Veränderungen.

Die eine, die in *Äther*, nicht aber in Schwefel- und Tetrachlorkohlenstoff, Benzol usw. sich abspielt, vollzieht sich in der Weise, daß C-Atom 2 und N-Atom 6 unter Abspaltung eines Moleküls Chlorwasserstoff und Schließen eines 5gliedrigen Ringes miteinander verknüpft werden,

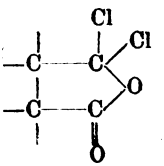
Digitized by Google

woraus die Verbindung $(SCN)_2HCl$, Struktur IV, hervorgeht.

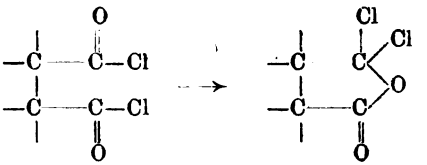
Bei dem zweiten Vorgang, der in *beliebigen* Solvenzien stattfindet, werden ebenfalls C^2 und N^6 unter Ringschluß verbunden, allein in diesem Falle bleibt die Chlorwasserstoffabspaltung aus, und Cl^2 wird lediglich zu C^5 verschoben.

Beispiele von Umlagerungen unter Ringschluß, die der letzteren ganz analog sind, bieten die Chloride derjenigen *zweibasischen Carbonsäuren*, die ihre Carbonylgruppen in der Stellung 1—4 haben, wie *Succinylchlorid* und *Phthalylchlorid.*

Diese reagieren in den meisten Fällen, als ob die Chloratome an dasselbe Kohlenstoffatom gebunden seien, weshalb man ihnen die Struktur:



beigelegt hat. Da diese Säurechloride aus den entsprechenden Säuren entstehen, also aus Verbindungen, die zweifellos offene Atomketten enthalten, so muß der Übergang von Säure in Chlorid von Ringschluß und Verschieben eines Chloratoms im Sinne:



begleitet sein. Da nun die Imidchloride sich als die den Säurechloriden entsprechenden Imidokörper darstellen — der Carbonylsauerstoff ist ja lediglich gegen die Imidogruppe vertauscht — so erscheint es recht plausibel, daß auch an denjenigen *Diimidchloriden*, deren

Digitized by Google

Carbimidogruppen, wie beim obenstehenden, aus dem freien Rhodan derivierenden Chlorid, durch 2 Glieder von einander getrennt sind, eine ähnliche Neigung zum Ringschluß zum Vorschein kommen wird. Von diesem Gesichtspunkte aus würde eine Untersuchung über das Verhalten der *Nitrile zweibasischer Carbonsäuren* gegen Chlorwasserstoff von erheblichem Interesse sein.

(Geschlossen den 22. Oktober 1919.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Digitized by Google